

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 251

6. April 1943

Heft 2, S. 125—220

Über die Autoxydation des Tricyclohexylbleis und sein Verhalten zu Tetrachlorkohlenstoff

Von FR. HEIN, E. NEBE und W. REIMANN

Mit 4 Abbildungen im Text

Anläßlich anderer Arbeiten hatten wir uns auch mit Organobleiverbindungen zu beschäftigen. Einmal interessierte das Verhalten gegenüber Oxydationsmitteln, so vor allem gegen Sauerstoff selbst, und zum anderen handelte es sich um Unterscheidungsreaktionen von Tetraalkylblei und sogenanntem Trialkylblei. In diesem Zusammenhang schien es wünschenswert, die autoxydativen Verhältnisse eingehend klarzulegen, zumal in dieser Richtung auf dem Gesamtgebiet der Metallorganoverbindungen noch wenig aufschlußreiche Arbeiten vorliegen.

Es zeigte sich, daß das ursprünglich von uns bearbeitete Material Triäthylblei und Trimethylblei für die Erzielung brauchbarer Einblicke weniger geeignet war, weshalb wir uns entschlossen, das von E. KRAUSE¹⁾ erstmalig beschriebene Tricyclohexylblei unseren Untersuchungen zugrunde zu legen.

A. Autoxydation des Tricyclohexylbleis

Formal gleicht das Tricyclohexylblei organischen Radikalen von der Art des Triphenylmethyls. Dieses reagiert sofort mit molekularem Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds. Wie verhält sich Tricyclohexylblei zu Sauerstoff?

KRAUSE beschreibt, daß die Substanz, in festem Zustande im Dunkeln aufbewahrt, auch in Gegenwart von Luft jahrelang haltbar ist, während sie in Lösung allmählich Oxydation erleidet. Bei Gegenwart von Licht geht die Zersetzung rascher vor sich. Um bei der Oxydation möglichst einfache Verhältnisse zu haben, arbeiteten wir zunächst bei völligem Lichtausschluß. Hierzu wurde durch eine

¹⁾ E. KRAUSE, Ber. 54 (1921), 2060.

Lösung von Tricyclohexylblei in reinem, trockenem Benzol bei gewöhnlicher Temperatur ein gereinigter Luftstrom geleitet. Erstaunlicherweise zeigte sich das Tricyclohexylblei gegen diese Behandlung völlig stabil. Selbst nach dreiwöchigem Durchleiten konnten noch keinerlei Veränderungen wahrgenommen werden, und mit Jodlösung ließ sich praktisch das gesamte Tricyclohexylblei zurücktitrieren. Im Dunkeln ist Tricyclohexylblei also auch in Lösung gegen molekularen Sauerstoff völlig stabil.

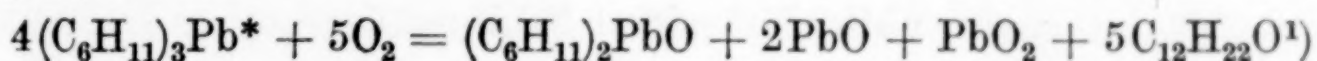
Anders ist das Verhalten dagegen bei gleichzeitiger Belichtung. Alle bleiorganischen Substanzen sind sehr lichtempfindlich. Schon KRAUSE beobachtete, daß Tricyclohexylblei sich am diffusen Tageslicht braun färbt und daß aus den Lösungen ein brauner bis weißer Niederschlag ausfällt. Allerdings geht die Oxydation so sehr langsam vor sich. Rasch verläuft sie im direkten Sonnenlicht oder im ungefilterten Quecksilberlicht. Die Wirkung ist stark von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes abhängig; intensives Natriumlicht hat nach unseren Beobachtungen auch bei stundenlanger Einwirkung bei Gegenwart von Luft keinerlei Oxydation zur Folge. Aus diesem Grunde erschien es ratsam, vor genaueren Untersuchungen der Oxydationsvorgänge sich Klarheit über die Absorptionsverhältnisse des Tricyclohexylbleis im sichtbaren und im ultravioletten Gebiet zu verschaffen. Aus dem Verlauf der Absorptionskurven (vgl. S. 140) ist ersichtlich, daß eine allgemeine Absorption vorliegt; d. h. daß Absorptionsmaxima fehlen. Für die Oxydationsversuche wurde deshalb auf monochromatisches Licht verzichtet und unter raschem Durchleiten gereinigter Luft eine Bestrahlung mit ungefiltertem Quecksilberlicht benutzt.

Bei dieser Behandlung trübt sich die benzolische Lösung des Tricyclohexylbleis sehr bald und scheidet einen hellbraunen Niederschlag aus¹⁾. Führt man die Behandlung mit Licht und Sauerstoff genügend lange durch, so enthält die Lösung überhaupt keine bleihaltigen Verbindungen mehr. Der erhaltene Niederschlag besitzt oxydierende Eigenschaften. Er macht z. B. aus Jodwasserstoffsäure Jod frei, was zu der Vermutung führte, daß das ursprünglich erwartete Tricyclohexylbleiperoxyd sich tatsächlich gebildet haben könnte. Allerdings wäre für diese Verbindung die braune Farbe recht unerwartet gewesen. Bei genaueren Versuchen erwies sich die aus Jodwasserstoff gebildete Jodmenge als recht schwankend und in stöchio-

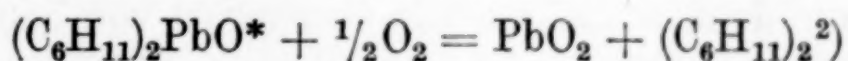
¹⁾ Bei milder Lichteinwirkung ist der Niederschlag anfänglich weiß.

metrischer Beziehung zu klein. Als Einwirkungsprodukt entstand dabei auch nicht Tricyclohexylbleijodid, sondern eine erhebliche Menge Bleijodid neben Organobleiverbindungen. Diese Beobachtungen ließen erkennen, daß das Autoxydationsprodukt keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemisch mehrerer Verbindungen war. Nach Versuchen in verschiedener Richtung gelang eine Zerlegung in Dicyclohexylbleioxyd, Bleioxyd und Bleidioxyd. Zur quantitativen Trennung dieser Stoffe wurde der folgende Weg eingeschlagen: Behandelt man das Autoxydationsprodukt mit methylalkoholischer Kalilauge, so löst sich fast nur Dicyclohexylbleioxyd. Lediglich eine Spur Bleioxyd geht mit in Lösung. Aus dem verbleibenden Rückstand kann man mit verdünnter Salpetersäure das zweiwertige Blei herauslösen und im Rückstand nach Oxydationsvermögen und Bleigehalt das Bleidioxyd bestimmen. Die Ergebnisse dieser Analysen weisen nur für das Bleioxyd Konstanz auf (50% des Gesamtbleis); die Werte für das im Dicyclohexylbleioxyd und Bleidioxyd enthaltene Blei liegen etwa bei je 25%, schwanken jedoch beträchtlich.

Neben der quantitativen Bestimmung der Oxydationsprodukte wurde versucht, durch Messung des Sauerstoffverbrauches Klarheit in den Reaktionsverlauf zu bringen. Pro Mol Tricyclohexylblei wurde eine Aufnahme von 1,34 bzw. 1,28 Mol Sauerstoff beobachtet. All diese Resultate würden einer Formulierung des gesamten Vorganges nach



nahekommen. Der hiernach etwas zu große tatsächliche Sauerstoffverbrauch kann durch Weiteroxydation naszierenden Dicyclohexylbleioxyds erklärt werden:



In dieser Weise sind wohl auch die Schwankungen im Verhältnis Dicyclohexylbleioxyd zu Bleidioxyd zu erklären.

Dicyclohexylbleioxyd, allein in Benzol aufgeschlämmt und in derselben Weise wie Tricyclohexylblei mit Licht und Sauerstoff behandelt, zeigte sich aller-

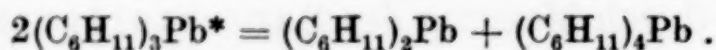
¹⁾ Diese Formulierung als $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ ergibt sich nur aus dem Sauerstoffverbrauch. Die gebildeten Sauerstoffverbindungen röten fuchsinschweflige Säure, enthalten also sicher Aldehyd. Ob eine einheitliche Substanz oder ein Gemisch mehrerer organischer Verbindungen vorliegt, wurde nicht näher untersucht.

²⁾ Die Annahme eines derartigen Vorganges scheint insofern berechtigt, als Dialkylbleiverbindungen bei Zersetzungsreaktionen sehr gern Kohlenwasserstoff abspalten (vgl. auch S. 128).

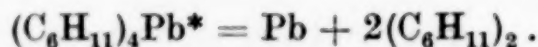
dings gegen eine solche Oxydation erheblich resistent. Möglicherweise ist die frisch gebildete Substanz jedoch viel reaktionsfähiger als das gefällte und getrocknete Produkt.

Bricht man die Oxydation des Tricyclohexylbleis vor Erreichen der Endstufe ab und schüttelt die Lösung, die kein Tricyclohexylblei mehr enthält, mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, so erhält man Tricyclohexylbleijodid ohne Jodausscheidung. Die Lösung kann also nur Tricyclohexylbleioxyd enthalten haben, das somit als Zwischenprodukt auftreten muß. Auch der Niederschlag enthält in diesem Stadium reichlich Tricyclohexylbleioxyd. Mit der Feststellung dieses Tricyclohexylbleioxyds taucht die Frage auf: Ist diese Verbindung das einzige Primärprodukt der Oxydation, dessen weiterer Abbau die sämtlichen Endprodukte liefert, oder können einige dieser Stoffe auch direkt aus Tricyclohexylblei entstehen?

An sich bestehen derartige Möglichkeiten: Belichtet man eine benzolische Lösung von Tricyclohexylblei oder auch die feste Substanz unter Stickstoff, so findet Zersetzung statt. Nach dem analogen Vorgang beim Triphenylblei¹⁾ erscheint es möglich, daß eine Disproportionierung vor sich geht:



Das gebildete Dicyclohexylblei färbt die Lösung tiefrot. Bei längerer Belichtung geht die Dismutierung unter Bleiabscheidung weiter, und die Rotfärbung verschwindet wieder. Auch das Tetracyclohexylblei ist im Licht nicht beständig und zerfällt:



Nach genügend langer Lichteinwirkung bleibt beim Abdunsten der filtrierten Lösung kein bleihaltiger Rückstand, sondern lediglich öliges, im Geruch an Diphenyl erinnerndes Dicyclohexyl zurück.

Man könnte denken, daß auch in Gegenwart von Sauerstoff diese Dismutierungen primär vor sich gehen, deren Produkte dann vom Sauerstoff abgefangen werden. Dies ist jedoch unwahrscheinlich. Tetracyclohexylblei konnte nämlich niemals als Zwischenprodukt gefaßt werden. Außerdem ergab die Oxydation isolierten Tricyclohexylbleioxyds dieselben Oxydationsprodukte wie Tricyclohexylblei: Dicyclohexylbleioxyd, Bleioxyd und Bleidioxyd. Man muß daher annehmen, daß die Aktivierung durch das Licht das Tricyclohexylblei so reaktionsfähig macht, daß es sofort mit dem Sauerstoff reagiert, noch ehe Disproportionierungsvorgänge in nennenswertem Umfang stattfinden können.

¹⁾ $4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb} = \text{Pb} + 3(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}.$

B. Einwirkung von Tricyclohexylblei auf organische Halogenide

1. Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff

Versucht man an Luft eine Lösung von Tricyclohexylblei in Tetrachlorkohlenstoff herzustellen, so gelingt das nur für einige Minuten. Nach dieser Zeit trübt sich die Lösung auch ohne Lichteinwirkung, und es fällt rasch ein dicker, gelblichweißer Niederschlag aus. Gleichzeitig tritt dabei ein dumpf heuartig riechender Stoff auf, der mit Anilinwasser durch die Bildung von Diphenylharnstoff und durch die Grünfärbung eines Spezialreagenz-papiers¹⁾ als Phosgen identifiziert werden konnte.

Läßt man die Einwirkung von Tricyclohexylblei auf Tetrachlorkohlenstoff unter Sauerstoff im geschlossenen Gefäß vor sich gehen, so ist nach 24 Stunden kein Phosgen mehr, dafür aber überraschenderweise Kohlendioxyd nachweisbar. Offensichtlich spielt sich also ein Vorgang ab, bei dem Tetrachlorkohlenstoff beteiligt ist und wobei dieser in Phosgen bzw. Kohlendioxyd übergeht.

Die direkte Überführung von Tetrachlorkohlenstoff in diese Produkte ist bei normaler Temperatur außergewöhnlich und ließ sich bisher nur mit starken Mitteln wie rauchender Schwefelsäure in der Hitze erreichen.

Der gleichzeitig entstehende Niederschlag gibt mit Schwefelwasserstoff keine Dunkelfärbung. Er enthält also keine rein anorganischen Bleiverbindungen. Außerdem ist er chlorhaltig, löst sich vollkommen in viel Benzol und läßt sich aus Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton oder Alkohol umkristallisieren. Das zweimal aus Aceton umkristallisierte Produkt gab Analysenwerte, die darauf hindeuteten, daß nicht reines Tricyclohexylbleichlorid, sondern ein Gemisch mit Dicyclohexylbleichlorid vorgelegen hatte. Es galt daher zunächst, Nachweis- und Trennungsmöglichkeiten für Tricyclohexylbleichlorid und Dicyclohexylbleidichlorid zu finden. Die beste Möglichkeit ergab sich schließlich in der Behandlung mit verdünnter, wäßriger Natronlauge. Schüttelt man eine Lösung der beiden Chloride in Benzol oder Chloroform mehrere Male damit aus, so geht das gesamte Chlor und das Dicyclohexylbleihydroxyd in die Natronlauge, während das Tricyclohexylbleihydroxyd bis auf Spuren im ursprünglichen Lösungsmittel verbleibt. Beim Ansäuern der Natronlaugeauszüge mit Jodwasserstoffsäure findet nur bei

¹⁾ Wir verdanken dieses Reagens der Freundlichkeit des Herrn Kollegen W. WOLF.

Anwesenheit von Dicyclohexylbleisalzen eine Ausfällung von schwer löslichem Dicyclohexylbleijodid statt.

Behandelt man das obige Reaktionsprodukt in dieser Weise mit Natronlauge, so zeigt sich, daß es neben Tricyclohexylbleichlorid beträchtliche Mengen des Dichlorids enthält.

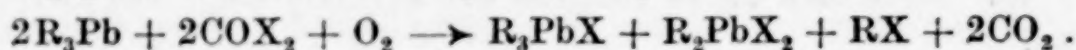
Zur Deutung dieser Befunde wurde zunächst angenommen, daß primär der Vorgang $(C_6H_{11})_3Pb + Cl \cdot CCl_3 \rightarrow (C_6H_{11})_3PbCl + CCl_2$ abläuft und daß anschließend das Radikal $-CCl_3$ sich mit Sauerstoff zu Phosgen und Chlor umsetzt in Übereinstimmung mit Vorstellungen, die von photochemischer Seite geäußert wurden¹⁾.

Die gleichzeitige Bildung von Dicyclohexylbleidichlorid erklärt sich dann vor allem durch die Einwirkung des freien Halogens auf das zuerst entstandene Tricyclohexylbleichlorid. Phosgen wirkt nach Sonderversuchen vornehmlich auf das Tricyclohexylblei selbst ein, wobei wiederum ein Gemisch von $(C_6H_{11})_3PbCl$ und $(C_6H_{11})_2PbCl_2$ entsteht; die Wechselwirkung mit dem Tricyclohexylbleichlorid vollzieht sich nur sehr langsam²⁾.

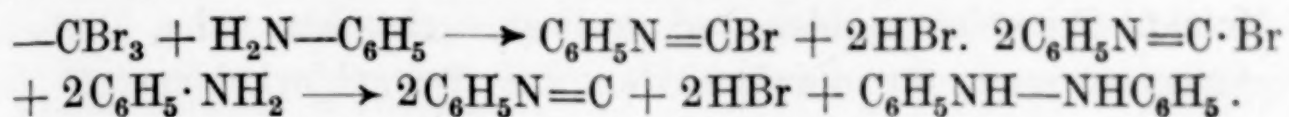
Es schien hiernach möglich, durch Abfangen der Oxydationsprodukte des Trichlormethyls die Reaktion auf der ersten Stufe abzustoppen und so die gleichzeitige Bildung des Dicyclohexylbleidichlorids zu verhindern. Die entsprechenden Versuche in Gegenwart von verschiedenen Abfangmitteln wie z. B. Natronlauge bzw. Anilin ergaben zwar eine Verminderung des $(C_6H_{11})_2PbCl_2$ -Anteils, doch eine vollständige Verhinderung seiner Bildung konnte nicht erreicht werden. Wichtig war aber, daß hierbei der unmittelbare Nachweis des freien Halogens gelang; denn beim Zusatz von Natronlauge konnte Hypochloritbildung festgestellt werden. Erst bei Ersatz des Tetrachlorkohlenstoffs durch die entsprechende Bromverbindung CBr_4 war es möglich, in Gegenwart von Anilin, das ja als Antioxydans besonders bekannt ist, die Entstehung der Dicyclohexylbleistufe völlig zu verhindern. Dabei konnte noch in besonderer Weise veranschaulicht werden, daß freies $-CBr_3$ der Annahme gemäß als Zwischenprodukt auftritt. Der Reaktionsansatz roch nämlich sehr stark nach

¹⁾ Vgl. z. B. W. KOBITZ, H. MEISSNER u. H.-J. SCHUMACHER, Ber. 70 (1937), 1080.

²⁾ Vgl. Tabelle 2 (S. 134), Spalte 7. Folgende Formulierung scheint nach dem dort angegebenen Befund vorzugsweise angebracht:



Phenylisonitril und enthielt außerdem Hydrazobenzol, welche Produkte wohl folgendermaßen entstanden sein können¹⁾:



Bemerkenswert ist dabei noch, daß der Anilinzusatz die eigentliche Reaktionsfolge derart verlangsamte, daß selbst nach einer Woche noch kein Ende erreicht war.

Zur endgültigen Entscheidung der Frage, ob das Auftreten des Dicyclohexylbleidichlorids lediglich den Oxydationsprodukten des Trichlormethyls zuzuschreiben ist, wurde bei weiteren Versuchen schließlich unter Luftausschluß gearbeitet. Es zeigte sich, daß auch dann eine Umsetzung erfolgt, doch ist das Tempo viel langsamer als bei Gegenwart von Sauerstoff. Selbst nach 19 Tagen war noch unverbrauchtes Tricyclohexylblei vorhanden, was schon äußerlich an der gelben Farbe zu erkennen war. Das Reaktionsprodukt enthielt aber neben Tricyclohexylbleichlorid wiederum Dicyclohexylbleidichlorid. Daneben war auch durch seinen charakteristischen Geruch Hexachloräthan zu erkennen, was für die Beurteilung des Reaktionsmechanismus sehr wesentlich schien.

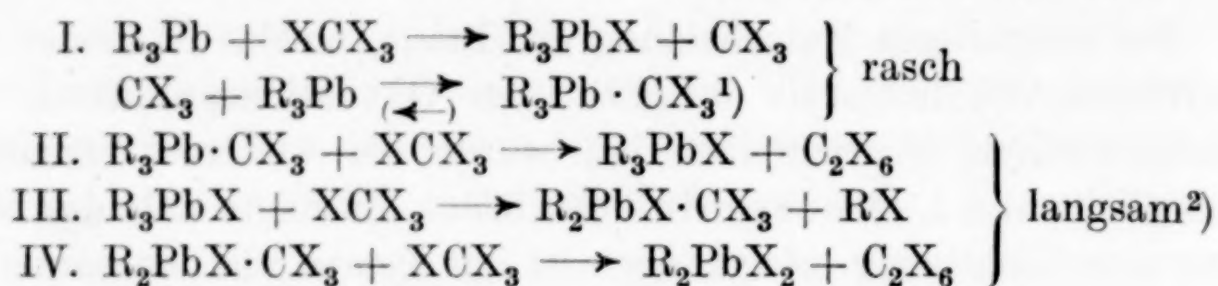
Bei den relativ kleinen Ansätzen [0,5 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$] gelang es allerdings nicht, diese Verbindung von dem großen Überschuß von Tetrachlorkohlenstoff abzutrennen, da sie mit diesem flüchtig ist und charakteristische Reaktionen, die den Nachweis von Hexachloräthan neben großen Mengen von Tetrachlorkohlenstoff gestatten, nicht gefunden werden konnten; vgl. dazu S. 135.

Auch bei Sauerstoffausschluß entsteht also Dicyclohexylbleidichlorid. Für seine Bildung bestehen verschiedene Möglichkeiten. So könnte der Tetrachlorkohlenstoff dem Tricyclohexylblei mehr als ein Chlor zur Verfügung stellen und damit eine direkte Bildung des Dichlorids ermöglichen, eine Deutung, die allerdings mit dem Auftreten von Hexachloräthan nicht harmoniert. Zur Klärung wurde untersucht, ob bei der Einwirkung von Halogeniden, die nur ein Chlor je Molekül abgeben können, auch Dichlorid mit entsteht. Hierfür schien Triphenylmethylchlorid $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ in erster Linie geeignet zu sein. Es erfolgte beim Zusammenbringen mit Tricyclohexylblei in Benzol tatsächlich eine Umsetzung, und die festen Ausscheidungen bestanden wiederum aus einem Gemisch von Tricyclohexylbleichlorid

¹⁾ Der Isonitrilgeruch war auch bei den Umsetzungen mit Tetrachlorkohlenstoff zu bemerken, die in Gegenwart von Anilin durchgeführt wurden. Übrigens ist auch die Reaktion $\text{R}_3\text{Pb}\cdot\text{CX}_3 + \text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{R}_3\text{PbX} + 2\text{HX} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{C}$ als Deutung diskutierbar.

und Dicyclohexylbleidichlorid. Die Bildung des letzteren ist nun nur denkbar bei Beteiligung mehrerer Moleküle des Triphenylchlormethan je Molekül Tricyclohexylblei, und es liegt nach allem nahe, ähnliche Verhältnisse auch für die Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff anzunehmen.

Speziell im Hinblick auf die Anzeichen gleichzeitiger Hexachloräthanbildung schien jetzt folgende Deutung naheliegend:



Diese Auffassung hätte auch den Vorteil, das Tempo des Tricyclohexylbleiverbrauches befriedigend deuten zu können. Macht man nämlich die plausible Annahme, daß Reaktion I schnell, die anderen aber langsam verlaufen, so hätte man gleich eine Erklärung für das Hauptergebnis der jodometrischen Verfolgung des Reaktionsverlaufes, wonach bereits nach etwa 30 Minuten rund 50% des eingesetzten Tricyclohexylbleis verschwunden sind, während der Rest nur sehr allmählich verbraucht wird (vgl. Tabelle 1 und die zugehörige Kurve). Noch nach 19 Tagen sind fast 10% des ursprünglich eingesetzten Tricyclohexylbleis vorhanden.

Neben Reaktion II findet sehr wahrscheinlich auch folgender langsamer Vorgang statt: $2R_3Pb \cdot CX_3 \longrightarrow C_2X_6 + 2R_3Pb$. Die Jodeinwirkung wird sich daher im wesentlichen nur auf das Zwischen-

¹⁾ Nach allen Erfahrungen verhält sich diese Additionsverbindung beim Hinzukommen weiterer Reaktionspartner (Sauerstoff, Jod oder Anilin) wie die freien Radikale. Deshalb wurden die Formulierungen an den entsprechenden Stellen auch mit den freien Radikalen vorgenommen. Doch darf dies wohl nicht zu der Auffassung längerer Lebensdauer führen, was angesichts der Versuche unter Stickstoff zunächst erörtert werden könnte. Die Dismutation des $R_3Pb \cdot CX_3$ dürfte die Anwesenheit des R_3Pb auch in den Endprodukten erklären. Beim Abdunsten des Lösungsmittels konnten nämlich die charakteristischen gelben Blättchen des Tricyclohexylbleis mikroskopisch festgestellt werden.

²⁾ Die Formulierungen mit gleichzeitiger C_2Cl_6 -Bildung schließen sich auch gut den Beobachtungen an, die bei der thermischen Spaltung bzw. bei den Umsetzungen des Tetrachlorkohlenstoffes mit Wasserstoff oder Metallen gemacht wurden. Stets wurde dabei Hexachloräthan als wesentliches Reaktionsprodukt festgestellt. Vgl. z. B. M. A. BESSON, C. R. hebdomadaire Seances Acad. Sci. 118 (1894), 1347; P. SABATIER u. MAIHLE, C. R. Seances Acad. Sci. 138 (1904), 409; K. A. HOFMANN u. E. SEILER, Ber. 38 (1905), 3058.

Tabelle 1

Jodverbrauch bei der Reaktion des Tricyclohexylbleis
mit Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff

Reaktionsdauer in Stunden.	0,5	1	7	22	52	119	456
Noch vorhandenes $(C_6H_{11})_3Pb$ in % . .	54,5	53,7	47,25	43,3	33,5	18,9	9,6

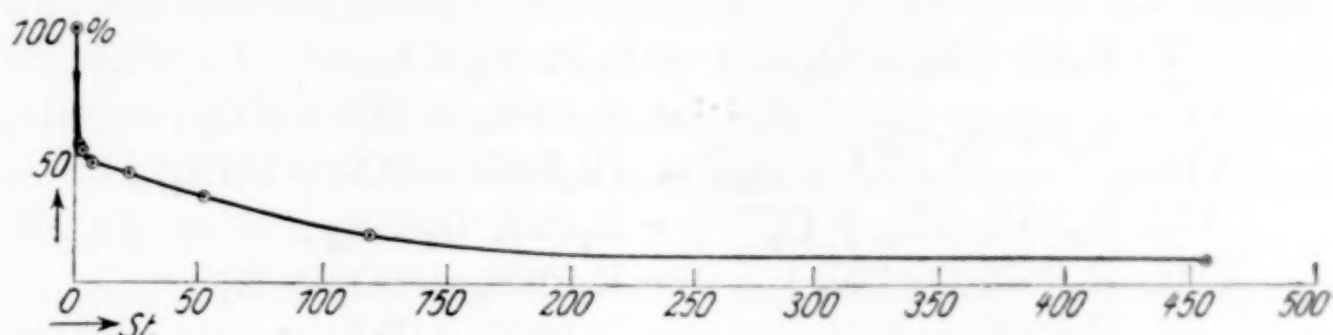


Abb. 1. $(C_6H_{11})_3 + CCl_4/Benzol$ unter N_2
Abnahme des $(C_6H_{11})_3 Pb$ -Gehalts mit der Zeit

produkt $R_3Pb \cdot CX_3$ gemäß den Formulierungen $R_3Pb \cdot CX_3 + J_2 \rightarrow R_3PbJ + J \cdot CX_3$ und $J \cdot CX_3 + R_3Pb \cdot CX_3 \rightarrow C_2X_6 + R_3PbJ^1)$ erstrecken, da nennenswerte Anteile von unverändertem R_3Pb , das nach $2R_3Pb + J_2 \rightarrow 2R_3PbJ$ reagiert, nicht mehr anwesend sein dürften.

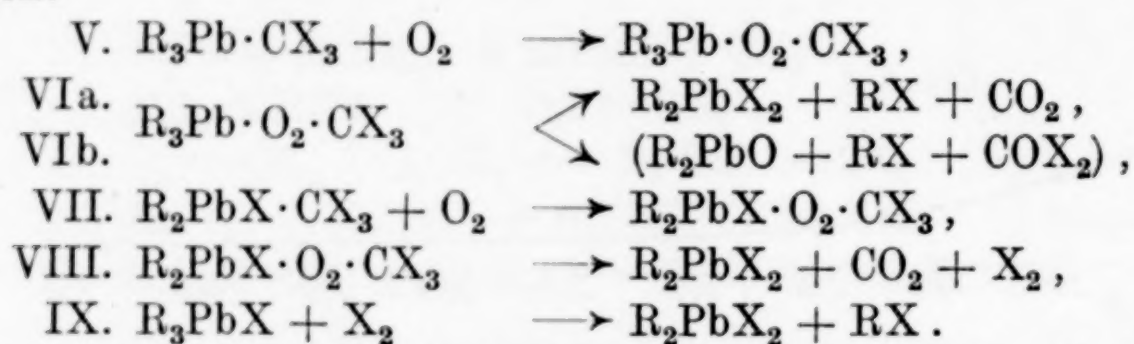
Es darf hinsichtlich der Gesamtdeutung nicht unerwähnt bleiben, daß direkte Versuche zur Überprüfung von Reaktion III und IV nur teilweise Erfolg hatten. Lediglich bei Einwirkung von Tetrabromkohlenstoff auf Tricyclohexylbleibromid trat auch bei Luftausschluß (d. h. unter Stickstoff) die erwartete Umsetzung unter Bildung von Dicyclohexylbleidibromid ein. Dagegen konnte beim Zusammenbringen von Tricyclohexylbleichlorid in Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff in absehbarer Zeit kein Dichlorid beobachtet werden. Es sieht danach aus, als ob nur das frisch gebildete, d. h. naszierende $(C_6H_{11})_3PbCl$ aktiv genug ist, um mit überschüssigem CCl_4 genügend schnell weiter reagieren zu können²⁾.

Wie schon betont, verläuft die Wechselwirkung zwischen Tricyclohexylblei und Tetrachlorkohlenstoff bei Luftausschluß viel langsamer als bei Gegenwart von Sauerstoff, und man hat den Ein-

¹⁾ Die Annahme einer derartigen Reaktion erscheint gerechtfertigt, da das Jod im CCl_3J sehr locker gebunden ist und das Molekül z. B. schon beim Erhitzen zum Sieden (42°) zerfällt: $2CCl_3J = C_2Cl_6 + J_2$.

²⁾ Bemerkenswerterweise verbrauchte die Lösung von Tricyclohexylbleichlorid bei Anwesenheit von CCl_4 aber J_2 unter Bildung von R_2PbJ_2 bzw. PbJ_2 , während ohne CCl_4 nichts passiert.

druck, daß der zum Dicyclohexylbleidichlorid führende Vorgang sich erheblich von dem unterscheidet, der unter Beteiligung von Sauerstoff diese Verbindung liefert. Trotzdem lassen sich die oben zusammengestellten Reaktionen gut als Ausgangspunkt für die Diskussion der Sauerstoffbeteiligung verwenden. Aller Wahrscheinlichkeit nach überlagern sich alsdann folgende, durchweg schnell verlaufenden Reaktionen:



Man erkennt, daß schon qualitativ alle bisher genannten Reaktionsprodukte, nämlich außer R_3PbX , das ja schon von der Anfangsreaktion (I) geliefert wird, R_2PbX_2 , Kohlendioxyd, Phosgen und Halogen in diesem Schema enthalten sind.

Aber auch mit den quantitativen Ergebnissen sind diese Formulierungen in Übereinstimmung. Entsprechend der begründeten Annahme, daß lediglich der Vorgang (I) rasch abläuft, und auf Grund der Beobachtung, daß Phosgen stets nur spurenweise beobachtet wurde, ergibt sich als Hauptbilanz: $2R_3Pb + CX_4 + O_2 \longrightarrow R_3PbX + R_2PbX_2 + CO_2 + RX$. Demgemäß wurde tatsächlich gefunden, daß auf 2 Mol R_3Pb rund 1 Mol O_2 absorbiert wurde, während an Kohlendioxyd etwas weniger (0,8 Mol) nachgewiesen wurde, was aber durch gewisse Nebenreaktionen verständlich gemacht werden kann. Auch das Verhältnis von R_3PbX zu R_2PbX_2 war in Übereinstimmung mit der Theorie nicht allzusehr von 1 entfernt, wozu gut paßte, daß der Anteil des fällbaren Chlors rund 3 Atom auf 2Pb betrug (vgl. hierzu Tabelle 2, Spalte 1).

Tabelle 2
Oxydation des Tricyclohexylbleis in Gegenwart
von Tetrachlorkohlenstoff

	1.	2. NaOH	3. C_6H_6	4. C_6H_6 + $NaHCO_3$ fest	5. C_6H_6 + NaOH	6. C_6H_6 + Pyridin	7. $COCl_2$ / C_6H_6
Pb_{R_3} in %	53	65,8	72,6	71,6	72,9	69,4	58
Pb_{R_2} in %	45,8	33,5 31,5	26,8	28,1	27,1	27,7	41,6
Pb:Cl	1:1,45	1:2,11	1:1,23	1:1,16	1:1,68		

Die schon erwähnten Abfangversuche dieser Tabelle lassen allgemein eine deutliche Bevorzugung des Tricyclohexylbleichlorids erkennen; denn statt einer gleichteiligen Bildung erhält man fast 3mal soviel Tri- als Dicyclohexylbleichlorid. Es ist daraus zu entnehmen, daß alle zum Dicyclohexylbleidichlorid führenden Umsetzungen überholt werden, d. h. auch die Reaktion VI. Vermutlich wird ein Teil des primär entstehenden —CX_3 schon vor der Bindung zu $\text{R}_3\text{Pb}\cdot\text{CX}_3$ bzw. $\text{R}_3\text{Pb}\cdot\text{O}_2\cdot\text{CX}_3$ wahrscheinlich als $\text{CX}_3\cdot\text{O}_2$ abgefangen, wozu auch die sonst nicht erklärlichen extrem hohen Werte an fällbarem Chlor bei Verwendung rein anorganischer Abfangmittel (NaOH) passen würden.

Angesichts der offensichtlichen Brauchbarkeit des vorgeschlagenen Reaktionsschemas schien es angebracht, dieses noch in einem sehr wesentlichen Punkte zu stützen. Als solcher wurde der unmittelbare Nachweis des gemäß Gleichung (II) und (IV) zu erwartenden Hexachloräthans erkannt, das, wie gesagt, bisher nur an seinem kampferähnlichen Geruch festgestellt worden war. Es konnte angenommen werden, daß die Schwierigkeiten des Nachweises sich bei genügend großen Reaktionsansätzen beheben ließen, wenn gleichzeitig die Trennmethode entsprechend verfeinert wurde. Das Ziel wurde tatsächlich erreicht, als statt 0,5 g Tricyclohexylblei 5 g mit Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff umgesetzt wurden, wobei zur Abkürzung der Reaktion zum Sieden erhitzt wurde. Nach Beendigung des Prozesses trennten wir die flüchtigen Anteile zunächst durch einfache Vakuumdestillation vom Tri- und Dicyclohexylbleichlorid ab und unterwarfen das Destillat daraufhin im Hochvakuum einer Fraktionierung. Wesentlich war dabei, daß gleichzeitig bei recht tiefer Temperatur gearbeitet wurde. Demgemäß gelangten wir am sichersten zum Ziel, als wir nicht nur die Vorlage tief, nämlich auf etwa -70° kühlten, sondern auch das Destilliergefäß nicht höher als auf -13° erwärmten, was bequem mittels eines Bades von schmelzendem Salicylsäuremethylester erreicht wurde. Es gelang so nicht nur die Abtrennung des leicht flüchtigen Hexachloräthans vom überschüssigen Tetrachlorkohlenstoff, sondern auch vom gleichzeitig gebildeten Cyclohexylchlorid $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$, dessen Dampfdruck sich unter den üblichen Verhältnissen nicht sehr wesentlich von dem des Hexachloräthans unterscheidet. Es wurden auf diesem Wege auf insgesamt 15 g Tricyclohexylblei doch bis 0,3 g Hexachloräthan gefaßt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von wenig Wasser und nach dem Trocknen über Phosphor(V)-oxyd bei $186,5^\circ$ schmolz, während

ein gereinigtes Testpräparat unter gleichen Bedingungen in Übereinstimmung mit den Literaturangaben einen Schmelzpunkt von 187° aufwies.

Auch das Cyclohexylchlorid konnte bei dieser Art der Fraktionierung so weit vom Hexachloräthan befreit und in solchem Ausmaß erhalten werden, daß aus der Lage des Siedepunktes und aus dem charakteristischen Geruch eindeutig seine Mitentstehung festgestellt werden konnte. Damit haben nicht nur die Reaktion (II) und (IV), sondern auch (III) ihre wichtigste Bestätigung erfahren, so daß die Gesamtheit des vorgelegten Schemas in allen maßgeblichen Zügen gesichert erscheint.

Ähnliche Beobachtungen wie am Tricyclohexylblei konnten beim Trimethylblei — hergestellt aus Trimethylbleichlorid durch Reduktion mit Aluminium und Natronlauge¹⁾ — gemacht werden. Auch dieses reagiert an Luft prompt mit Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ unter Abscheidung eines weißen Niederschlages, während unter Stickstoff die Reaktion sehr viel langsamer vor sich geht. Dieses Trimethylblei eignete sich aber für nähere Untersuchungen insofern schlecht, als es sich im isolierten Zustand sehr leicht schwarz färbte, bei welchem Vorgang bemerkenswerterweise weder gasförmige Produkte abgespalten noch Bestandteile der Luft aufgenommen wurden. Vielleicht findet hier ein ähnlicher Disproportionsprozeß wie beim Triphenylblei statt, wenn dieses hoch genug erhitzt wird²⁾.

Die Autoxydation des Trimethylbleis bei Abwesenheit von CCl_4 scheint sehr langsam vor sich zu gehen. Bei gelegentlichen Versuchen, die allerdings nicht im Thermostaten durchgeführt wurden, konnte keine Sauerstoffaufnahme festgestellt werden.

2. Einwirkung von Tricyclohexylblei auf Tetrabromkohlenstoff

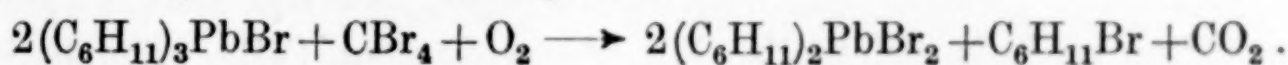
An einigen Stellen wurde schon auf die Umsetzung mit Kohlenstofftetrabromid Bezug genommen. Allgemein wurde festgestellt, daß dieses viel reaktionsfähiger als die entsprechende Chlorverbindung ist, was z. B. darin zum Ausdruck kommt, daß die Reaktion bei Anwesenheit von Anilin bereits innerhalb 24 Stunden beendet ist, während sie mit Tetrachlorkohlenstoff unter denselben Bedingungen selbst nach 8 Tagen noch nicht zum Stillstand kommt. Angesichts dieser Sachlage ist es nicht verwunderlich, daß beim Verreiben der beiden Stoffe an Luft sogar Verpuffung erfolgt. Sehr eindrucksvoll läßt sich dies zeigen, wenn man Tricyclohexylblei mit Tetrabromkohlenstoff etwa im Verhältnis 1 : 2 unter Luftausschluß, z. B. in einer Kohlen-

¹⁾ Nach A. KLEIN (Diss. Leipzig 1931). Auch Triäthylblei setzt sich nach ihm an Luft mit Tetrachlorkohlenstoff um.

²⁾ $4(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Pb} \rightarrow \text{Pb} + 3(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Pb}$.

dioxydatmosphäre mischt. Während hierbei keinerlei merkbare Reaktion erfolgt, setzt beim Ausschütten der Mischung an Luft alsbald eine erhebliche Verpuffung unter starker Rauchentwicklung ein.

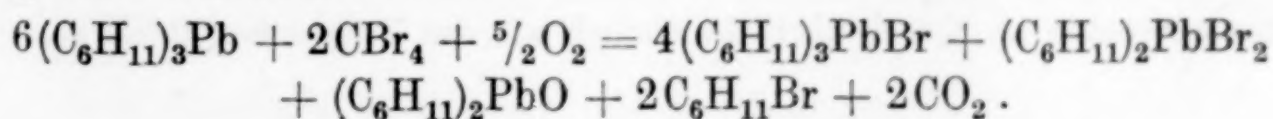
Es paßt zu diesen Beobachtungen, daß das Tricyclohexylblei in Benzol durch überschüssigen Tetrabromkohlenstoff bei Gegenwart von Sauerstoff sogar quantitativ in Dicyclohexylbleidibromid umgewandelt wird. Diese Feststellung ist andererseits wieder in guter Übereinstimmung mit dem schon erwähnten (S. 129) Befund, daß auch das Tricyclohexylbleibromid mit CBr_4 reagiert unter Bildung des $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbBr}_2$. Das experimentell ermittelte Reaktionsverhältnis zwischen $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbBr}$ und CBr_4 beträgt dabei 2:1 und legt demgemäß folgende Formulierung nahe:



Dieses Reaktionsbild deckt sich gut mit den Ergebnissen der CCl_4 -Umsetzungen und läßt sich als Bilanz der Reaktionen III, VII, VIII und IX deuten. Beachtlich ist in diesem Zusammenhang, daß unter Stickstoff, d. h. also bei Sauerstoffausschluß selbst der Tetrabromkohlenstoff so langsam auf das $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbBr}$ einwirkt, daß auch nach einer Woche der Umsatz noch nicht vollständig ist.

Der bedeutsame Einfluß des Sauerstoffausschlusses macht sich dementsprechend bei der Reaktion zwischen Tricyclohexylblei in Benzol und CBr_4 (Unterschuß 1:3 Mol) ebenfalls so geltend, daß selbst nach 2 Tagen erst rund die Hälfte des $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$, der Rest auch nach wochenlangem Stehen noch nicht verschwunden war.

Läßt man Tetrabromkohlenstoff im Unterschuß an Luft auf Tricyclohexylblei einwirken, so erhält man andere Ergebnisse, als wenn das Tetrabromid im Überschuß vorhanden ist. Aus den Werten für das ionogen gebundene Brom und die Tri- und Dicyclohexylbleiverbindungen ergibt sich, daß auf 4 Tricyclohexylbleibromid 1 Dicyclohexylbleibromid und 1 Dicyclohexylbleioxyd kommt. Daß Oxyd mit gebildet wird, zeigt sich auch schon daran, daß der sonst vollkommen kristalline Niederschlag in diesem Falle amorphe Beimengungen enthält. Das ionogen ermittelte Brom macht nur 75% des im Tetrabromkohlenstoff zur Reaktion gelangten aus. Das bedeutet, daß die abgespaltenen Cyclohexylgruppen tatsächlich in Cyclohexylbromid übergegangen sind. Die Ergebnisse, formelmäßig zusammengefaßt, ergeben folgendes Schema:



Diese Bruttoformulierung läßt sich ohne Zwang so aufgliedern, daß in befriedigender Weise der Anschluß an die bisherigen Deutungen gefunden wird. Man braucht hierzu nur noch den Reaktionen I, V und VIa bzw. VIb, welche letztere hier rund $\frac{1}{3}$ des intermediär gebildeten $R_3Pb \cdot O_2 \cdot CX_3$ beansprucht, die Gleichung (X) $2R_3Pb + COX_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow 2R_3PbX + CO_2$ anzuschließen.

Es lag nahe, angesichts dieser Verhältnisse auch die Bildung von Hexabromäthan anzunehmen und an seine Erfassung zu denken. Wir sahen aber von eingehenden Versuchen dieser Art ab, als festgestellt wurde, daß das Hexabromäthan selber sehr prompt mit dem Tricyclohexylblei reagiert und zwar gleichgültig, ob Sauerstoff zugegen ist oder nicht. Mischungen von festem $(C_6H_{11})_3Pb$ mit festem C_2Br_6 verpufften an Luft gleichfalls. Mit überschüssigem C_2Br_6 entsteht in Benzol sogar unter Stickstoff unter vorübergehender Braunfärbung der Lösung praktisch momentan Dicyclohexylbleidibromid. Auch mit $(C_6H_{11})_3PbBr$ in Benzol reagierte das Hexabromäthan an Luft, allerdings nur langsam und erst nach 1 Tag schied sich Dicyclohexylbleidibromid ab.

Die starke Reaktionsfähigkeit des Tetrabromkohlenstoffs veranlaßte schließlich noch einige Versuche mit anderen Organobleiverbindungen. Von den dabei gemachten Beobachtungen ist u. a. erwähnenswert, daß das Tri-p-xylylblei, dem nach E. KRAUSE ja auch schon etwas Radikaleigenschaften in Benzollösung zukommen, gleichfalls mit CBr_4 reagiert. Das Tempo ist allerdings gering und bemerkenswerterweise setzt sich auch hier das Hexabromäthan viel schneller um. In beiden Fällen ist Gegenwart von Luft Vorbedingung¹⁾. Triphenylblei blieb dagegen unter allen Verhältnissen passiv.

Die große Reaktionsbereitschaft des Tetrabromkohlenstoffs zeigte sich auch im Verhalten zu Tetraalkylbleiverbindungen, wo also jede Art von Radikalcharakter fehlt. Wurden z. B. die an sich stabilen Lösungen von Tetramethyl- bzw. Tetraäthylblei in CCl_4 mit Tetrabromkohlenstoff bei Zutritt von Luft versetzt, so erfolgte sehr rasch die Abscheidung weißer Niederschläge und sicher wahrnehmbare Bildung von Phosgen.

¹⁾ Dementsprechend verhielt sich das Tri-p-xylylblei auch bei Autoxydationsversuchen im Quecksilberlicht ähnlich wie das Tricyclohexylblei.

Versuche

A. Zur Darstellung und Charakteristik des Tricyclohexylbleis

Darstellung. Nach der Vorschrift von KRAUSE¹⁾ erhielt man etwa 50% Ausbeute an Tricyclohexylblei, bezogen auf Cyclohexylbromid. Das Tricyclohexylblei ist schon nach einmaligem Umkristallisieren analysenrein.

Die Reinheit des Präparates kann leicht durch Titration mit benzolischer Jodlösung geprüft werden. Für Mengen von etwa 0,1 g benutzt man am besten eine 0,02 n-Jodlösung. Sobald alles Tricyclohexylblei in Tricyclohexylbleijodid übergeführt ist, bleibt die Jodfarbe bestehen. Man darf allerdings nicht im direkten Sonnenlicht titrieren, da dann die Einwirkung weitergeht und bis zum Bleijodid führt. Bei sehr verdünnten Lösungen ist der Endpunkt schwer zu erkennen. Man setzt in diesem Falle zweckmäßig eine Kaliumjodid-Stärkelösung zu und titriert unter lebhaftem Schütteln. Sobald in der wäßrigen Schicht Blaufärbung auftritt, ist der Endpunkt erreicht.

Bei allen Operationen mit Tricyclohexylblei darf nur thiophenfreies Benzol Verwendung finden, da Thiophen mit Tricyclohexylblei unter Abscheidung eines weißen Produktes reagiert.

Nach KRAUSE's¹⁾ Angaben lösen 100 g Benzol bei 30° C 2,28 g Tricyclohexylblei. Bei 20° C stellten wir die Löslichkeit zu nur 0,848 g in 100 g Benzol fest.

Lichtabsorption. Die Lichtabsorption im sichtbaren Gebiet (Abb. 2a) wurde mit dem PULFRICH-Stufenphotometer unter Benutzung von Filtern für verschiedene Wellenlängengebiete ermittelt.

Hauptdurchlässigkeit des benutzten Filters in m μ	Anteil des durch gelassenen Lichts in %	Extinktion	lg K
430	13,4	0,873	0,941 - 1
470	57	0 244	0,387 - 1
500	80	0 097	0 99 - 2
530	90	0 046	0 66 - 2
570	92	0 036	0 56 - 2
610	93,5	0 029	0 46 - 2
666	95	0 022	0 34 - 2
720	96	0,018	0 26 - 2
750	98	0,009	0,95 - 3

Für diese Messungen wurde eine 0,01177 molare Lösung von Tricyclohexylblei in Benzol benutzt.

¹⁾ E. KRAUSE u. M. SCHMITZ, Ber. 52 (1919), 2165.

Das Absorptionsspektrum im Ultravioletten (Abb. 2b) wurde mit einem HILGER-Quarzspektrographen aufgenommen. Die Schwächung des Lichtes durch den Sektor betrug $I_0 : I = 10 : 1$.

In der Tabelle ist aufgezeichnet, für welche Wellenlänge (λ) bei der gegebenen Schichtdicke (d) für die Linien des Spektrums und des Vergleichsspektrums gleiche Schwärzung auftrat. Daraus läßt sich jeweils der Extinktionskoeffizient in be-

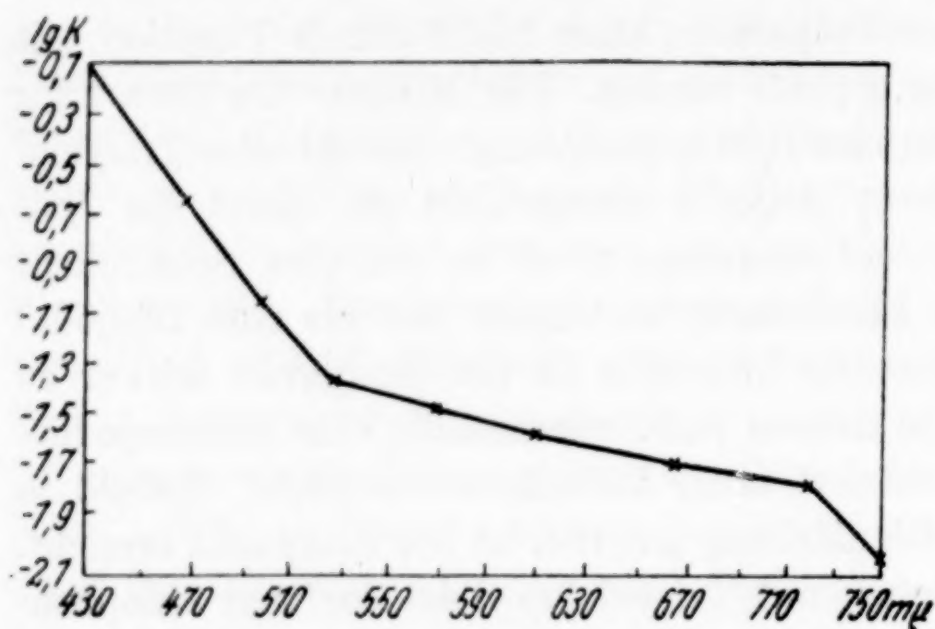
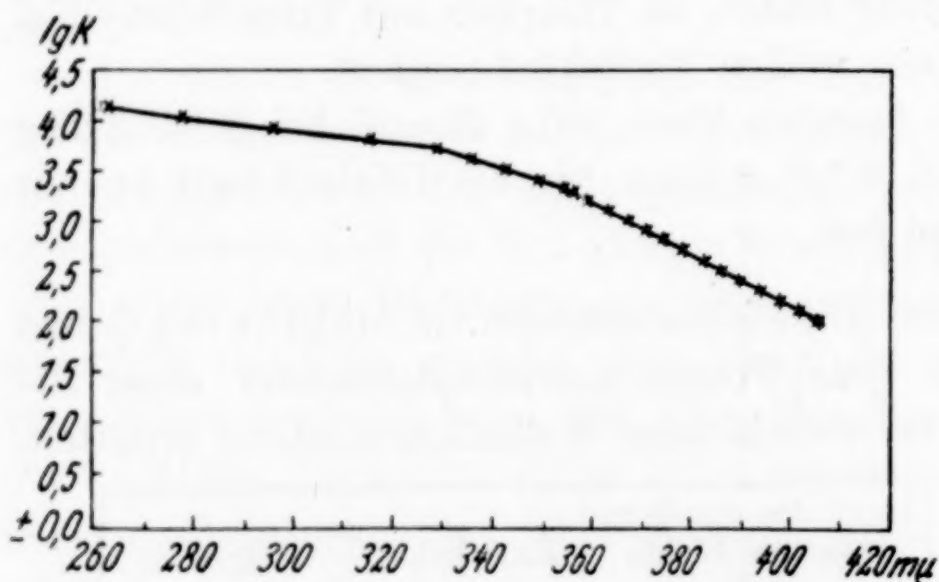


Abb. 2
Lichtabsorption
von
Tricyclohexylblei
a) Absorptionsver-
lauf im Sichtbaren
(in Benzol)



b) Absorptionsver-
lauf im
Ultravioletten
(in Cyclohexan)

λ in $m\mu$	d in mm	$\lg K$
406	100,09	2,073
402	79,51	2,117
398	63,04	2,277
394	50,23	2,376
390	39,83	2,477
386	31,62	2,577
383	25,08	2,677
378,5	19,98	2,776
374	15,77	2,879
371	12,59	2,977
367,5	10,01	3,076
363	7,94	3,177
359,5	6,30	3,278
356,5	5,02	3,376

kannter Weise nach $K = \frac{\lg I_0/I}{c \cdot d}$ berechnen. Absorption einer $c = 8,375 \cdot 10^{-4}$ -molaren Lösung in Cyclohexan.

Um die Absorption im Ultravioletten noch weiter verfolgen zu können, wurde um eine weitere Zehnerpotenz verdünnt, also mit $c = 8,375 \cdot 10^{-5}$ -molarer Lösung gearbeitet.

λ in $m\mu$	d in mm	$\lg K$
355	50,23	3,376
349,5	39,83	3,477
343	31,62	3,577
336	25,08	3,678
329,5	19,98	3,776
315,3	15,77	3,879
296	12,59	3,977
277,8	10,01	4,076
263	7,94	4,177

B. Autoxydation des Tricyclohexylbleis

1. Dunkelversuch: Durch eine Lösung von 0,5235 g Tricyclohexylblei in 100 cm³ thiophenfreiem Benzol, das mit Natrium getrocknet war, wurde ein rascher Strom gereinigter Luft geleitet. Der Luftstrom, den ein elektrisch arbeitender Kolbendurchlüfter erzeugte¹⁾, wurde mit Natronkalk und 30%iger Kalilauge von Kohlendioxyd und mit Schwefelsäure von Wasser befreit und darauf mit Benzoldampf gesättigt. Irgendwelche Veränderungen konnten an der Lösung nicht wahrgenommen werden.

Nach 3-wöchigem Durchleiten wurde das noch vorhandene Tricyclohexylblei mit 0,02 n-Jodlösung titriert. Der Jodverbrauch betrug 56,56 cm³ = 0,5160 g Tricyclohexylblei; das sind 98,55% der eingewogenen Menge.

2. Gleichzeitige Einwirkung von Licht: Bei diesen Versuchen wurde wie oben verfahren. Die benzolische Tricyclohexylbleilösung befand sich in einem Quarzkolben. Beim Durchleiten der Luft erfolgte gleichzeitig Bestrahlung mit dem ungefilterten Licht einer Analysenquarzlampe aus etwa 20 cm Entfernung. Sofort begann die Abscheidung eines hellbraunen Niederschlags, der sich allmählich vermehrte. Aber erst nach 6—8 Stunden waren 0,5 g Tricyclohexylblei so weit oxydiert, daß die Lösung keine bleihaltigen Verbindungen mehr enthielt. Prüfung auf Vollständigkeit der Oxydation war durch Abdunsten des Benzols einer Probe möglich. Es darf kein Rückstand

¹⁾ Aquariumsdurchlüfter der Firma A. Glaschker, Leipzig.

bleiben, da außer Tricyclohexylbleioxyd alle Oxydationsprodukte unlöslich sind. Man kann auch eine Probe mit Ammoniumchlorid schütteln. Tritt alkalische Reaktion ein, so ist noch Tricyclohexylbleioxyd vorhanden.

Trennung des Oxydgemisches: Nach Beendigung der Oxydation wird der erhaltene Niederschlag abgesaugt, mit Benzol gewaschen und lufttrocken mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge so oft ausgezogen, bis eine Probe des Filtrats beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure und Zugabe von Kaliumjodid keinen Niederschlag von schwer löslichem Dicyclohexylbleijodid gibt. Darauf wird mit Methylalkohol und Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen.

Da Dicyclohexylbleioxyd in Benzol etwas löslich ist, enthält auch das ursprüngliche Lösungsbenzol etwas davon. Zu seiner Bestimmung wird das Benzol weggedampft, der Rückstand mit konzentrierter Salpetersäure abgeraucht, und das Blei in noch zu beschreibender Weise bestimmt. Es beträgt etwa 1% der Gesamtmenge.

Bei der Behandlung mit methylalkoholischer Kalilauge bleibt ein hellbrauner Rückstand. Übergießt man ihn mehrfach mit verdünnter Salpetersäure, so löst sich das Bleioxyd und es hinterbleibt Bleidioxyd.

Bei quantitativen Versuchen wurden hierauf die Bleimengen der einzelnen Lösungen, beim Bleidioxyd daneben der Gehalt an aktivem Sauerstoff bestimmt. Eine Kontrolle ergab sich insofern, als die Summe der Bleimengen mit der im eingewogenen Tricyclohexylblei enthaltenen übereinstimmen mußte.

Zur Bestimmung des Bleis wurde die alkalisch-methylalkoholische Lösung des Dicyclohexylbleioxyds mit Salpetersäure angesäuert und auf dem Wasserbad bis beinahe zur Trockne eingengt. Dann war alles Blei als Pb^{++} vorhanden und konnte als Bleichromat gefällt und in der üblichen Weise¹⁾ jodometrisch bestimmt werden. Diese Methode ist insofern ungenau, als Bleijodid die Autoxydation der Jodwasserstoffsäure katalysiert und man leicht zu hohe Werte erhält. Die Fehler lassen sich aber in einer Grenze von 1—2% halten, was für die vorliegenden Zwecke genügend genau erschien.

Im Salpetersäureauszug wurde das Blei des Bleioxyds in derselben Weise bestimmt.

Das Bleidioxyd schließlich wurde mit einer Lösung von 1,2 g Kaliumjodid und 10 g kristallisiertem Natriumacetat in 50 cm³ 5%iger Essigsäure in Lösung gebracht und das dabei ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert²⁾. Zur Zerstörung des Jodids wurde dann salpetersauer gemacht und nach Zugabe von Wasserstoffperoxyd das Jod ausgetrieben. Das Blei konnte nun über Bleichromat titrimetrisch bestimmt werden.

¹⁾ J. M. KOLTHOFF, Maßanalyse II (1928), S. 400.

²⁾ F. P. TREADWELL, 11. Auflage (1937), S. 574.

In dieser Weise wurden folgende Ergebnisse erzielt:

1. Versuch: 0,5806 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 100 cm³ Benzol, Quecksilberbelichtung unter Durchleiten von Luft.

	Verbrauch an 0,1-n-Thiosulfat in cm ³	Menge des Bleis in g	Anteil am Gesamtblei in %
$(C_6H_{11})_2PbO$. .	6,87	0,0475	18,01
PbO	17,90	0,1327	50,32
PbO_2	11,54	0,0797	30,22
			Sa. 98,55

2. Versuch: 0,4966 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 100 cm³ Benzol oxydiert.

	Verbrauch an 0,1-n-Thiosulfat in cm ³	Menge des Bleis in g	Anteil am Gesamtblei in %
$(C_6H_{11})_2PbO$. .	8,21	0,0567	25,14
PbO	16,00	0,1105	48,99
PbO_2	5,00	0,0518	23,19
	7,66	0,0529	
			Sa. 97,32

Beim PbO_2 ist der erste Wert über den aktiven Sauerstoff, der zweite aus dem Bleigehalt ermittelt.

3. Versuch: Diesmal wurde die Oxydation abgebrochen, als die Lösung zwar kein Tricyclohexylblei mehr enthielt, wohl aber noch Tricyclohexylbleioxyd. Um dieses abzutrennen, wurde der Niederschlag so lange mit Benzol ausgezogen, bis nichts mehr in Lösung ging; aus diesen Lösungen wurde dann das Benzol vorsichtig weggedunstet, der Rückstand durch mehrfaches Abrauchen mit konz. Salpetersäure in Bleinitrat übergeführt und das Blei über Bleichromat bestimmt.

Zur Prüfung, ob noch Tricyclohexylblei vorhanden war, wurde eine Probe der ursprünglichen Lösung mit wäßriger, verdünnter Salzsäure geschüttelt und darauf geprüft, ob noch Jod verbraucht wurde. Im vorliegenden Falle war diese Prüfung negativ. Einwaage: 0,5693 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 100 cm³ Benzol.

	Verbrauch an 0,1-n-Thiosulfat cm ³	Menge des Bleis in g	Anteil am Gesamtblei in %
$((C_6H_{11})_3Pb)_2O$.	13,24	0,0914	35,35
$(C_6H_{11})_2PbO$. .	8,40	0,0580	22,43
PbO	10,00	0,0691	26,72
PbO_2	4,56	0,0472	18,37
	6,93	0,0479	
			Sa. 102,87

Wieder wurde beim PbO_2 der erste Wert über den aktiven Sauerstoff, der zweite aus dem Bleigehalt ermittelt.

Oxydation von Tricyclohexylbleihydroxyd. Die Oxydation des Tricyclohexylbleihydroxyds wurde in derselben Weise vorgenommen wie die des Tricyclohexylbleis. Auch dabei findet allmählich Abscheidung eines hellbraunen Niederschlages statt. Dieser Niederschlag konnte mit methylalkoholischer Kalilauge und verdünnter Salpetersäure ebenso in Dicyclohexylbleioxyd, Bleioxyd und Bleidioxyd zerlegt werden wie das Oxydationsprodukt des Tricyclohexylbleis. Eine quantitative Trennung der Oxyde wurde nicht vorgenommen.

Das Tricyclohexylbleihydroxyd wurde nach KRAUSE¹⁾ durch Schütteln einer benzolischen Lösung von Tricyclohexylbleijodid mit Natronlauge dargestellt. Wir verwendeten jedoch nicht 30%ige, sondern nur 10%ige Lauge. Das hatte den Vorteil, daß das Hydroxyd sich kristallin in Form feiner Nadeln abschied, während KRAUSE mit einer 30%igen Lauge immer nur ein amorphes Produkt bekam, das sich aus keinem Lösungsmittel kristallin erhalten ließ. Tricyclohexylbleihydroxyd ist in Benzol recht gut löslich, dagegen löst es sich weder in konz. noch verdünnter Lauge. Die Menge des ausgeschiedenen Hydroxyds hängt also nicht von der Lauge, sondern lediglich von der Konzentration der Tricyclohexylbleijodidlösung ab.

Leichter als Jod sind Brom und Chlor gegen Hydroxyl austauschbar. Diese beiden Halogenide lassen sich besser als nach den früheren Verfahren auf folgendem Wege darstellen: KRAUSE¹⁾ beschreibt, daß alkoholisches Silbernitrat von Tricyclohexylblei sofort zu Silber reduziert wird. Bei dieser Reaktion verdrängt das unedlere Tricyclohexylblei lediglich das edle Silber, und es bildet sich Tricyclohexylbleinitrat. Ebenso prompt verläuft die Umsetzung mit den edleren Hg⁺⁺-Ionen. Versetzt man Tricyclohexylblei in ätherischer Lösung bzw. Suspension mit Quecksilber(II)-chlorid oder -bromid, so findet sofort Abscheidung von Kalomel bzw. Quecksilber(I)-bromid statt, und nach einstündigem Stehen bei öfterem Umschütteln ist das Tricyclohexylblei quantitativ in das Chlorid bzw. Bromid übergegangen. Zweckmäßig verwendet man einen Überschuß von Quecksilberhalogenid. Man saugt dann vom Äther, der fast kein Tricyclohexylbleihalogenid enthält, ab, entfernt durch Waschen mit Wasser oder Alkalihalogenidlösung das überschüssige Quecksilbersalz und extrahiert den trockenen Rückstand mehrfach mit heißem Benzol, aus dem beim Erkalten das Tricyclohexylbleihalogenid ausfällt.

Oxydation von Dicyclohexylbleioxyd. Zur Darstellung von Dicyclohexylbleioxyd wurde Tricyclohexylblei mit der berechneten Menge Jodlösung in der Wärme in Dicyclohexylbleijodid übergeführt und dieses aus Benzol um-

¹⁾ E. KRAUSE u. M. SCHMITZ, Ber. dtsch. chem. Ges. 52 (1919), 2165.

kristallisiert¹⁾. Das Dijodid wurde darauf mit Natronlauge und Silberoxyd geschüttelt. Neutralisiert man die erhaltene alkalische Lösung von Dicyclohexylbleioxyd vorsichtig mit verdünnter Salpetersäure, so fällt das Oxyd aus, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und über Phosphor(V)-oxyd getrocknet wurde.

Das gepulverte Dicyclohexylbleioxyd, in Benzol aufgeschlämmt, verändert sich an Luft und Quecksilberlicht nicht.

Messung des Sauerstoffverbrauches bei der Autoxydation. Bei diesen Messungen wurde in der folgenden Weise verfahren: In eine Ente (Abb. 4, S. 153), die mit einem elektromagnetischen Rührwerk derart versehen war, daß unter Luftabschluß gerührt werden konnte, wurden 100 cm³ Benzol und die in ein Glaskölbchen eingeschmolzene und abgewogene Substanz gebracht. Die verschlossene Ente wurde dann in einen Thermostaten eingehängt und mit der vom Thermostatenwasser umspülten Gasbürette verbunden. Bei langsamem Rühren wurde konstante Einstellung des Quecksilbers an der Bürette abgewartet. Dann wurde durch rasches Rühren das Glaskölbchen zertrümmert und die einsetzende Sauerstoffabsorption bis zu ihrer Konstanz verfolgt. Zur Bestrahlung diente eine Lampe von 500 Watt in etwa 20 cm Entfernung.

1. Versuch: Es wurden 0,1449 g (C₆H₁₁)₃Pb eingewogen, die nach 30 Stunden keinen Sauerstoff mehr aufnahmen. Die absorbierte Sauerstoffmenge nahm bei der Thermostatentemperatur von 32,9° und $p = 751$ mm Luftdruck ein Volumen von 13,1 cm³ ein. Der Dampfdruck des Benzols beträgt bei 32,9° 132 mm. Das reduzierte Volumen des absorbierten Sauerstoffs berechnet sich daraus zu 9,52 cm³. Ein Mol Tricyclohexylblei absorbierte also 1,34 Mol Sauerstoff.

2. Versuch: Die Einwaage betrug 0,1315 g (C₆H₁₁)₃Pb. Bis zur konstanten Einstellung waren diesmal 56 Stunden nötig. Das Volumen der absorbierten Sauerstoffmenge betrug 11,4 cm³ bei $t = 32,9^\circ$ und 751,4 mm reduziertem Barometerstand. Das reduzierte Volumen ergibt sich daraus zu 8,29 cm³. Ein Mol Tricyclohexylblei absorbierte diesmal also 1,28 Mol Sauerstoff.

Zur quantitativen Trennung des Oxydgemisches wurden außer den beschriebenen noch Versuche in anderer Richtung gemacht, die sich jedoch als unzuverlässig herausstellten. Man kann z. B. das ganze Produkt in 50%iger Essigsäure auflösen. Aus dieser Lösung fällt auch beim Verdünnen nichts aus. Erst etwa 10 Minuten langes Stehen bewirkt eine allmähliche Abscheidung von Bleidioxyd. Versuche, diese Methode zur quantitativen Bestimmung des PbO₂-Gehaltes zu benutzen, schlugen fehl, da das Bleidioxyd ungleichmäßig anfiel, manchmal sogar ganz ausblieb. Wahrscheinlich tritt das Bleidioxyd bei dieser Behandlung mit dem Dicyclohexylbleioxyd in Wechselwirkung.

¹⁾ E. KRAUSE u. M. SCHMITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 52 (1919), 2165.

Auch in wäßriger 2 n-Natronlauge löste sich das gesamte Autoxydationsprodukt auf. Durch Zugabe von Ammoniumchlorid erhielt man aus dieser Lösung die gesamten Bleiverbindungen als zitronengelben Niederschlag zurück, der halogenfrei war und manchmal sogar kristallin auftrat. Erstaunlich ist bei diesen Versuchen die prompte Auflösung des Bleidioxys, die beweist, daß es in sehr aktiver Form vorliegt. Die hellbraune Farbe des Autoxydationsproduktes, die sich beim Herauslösen des Dicyclohexylbleioxyds nicht ändert, zeigt außerdem, daß das Bleidioxyd nicht frei, sondern wohl in Form eines Plumbates vorliegt.

C. Einwirkung von Tricyclohexylblei auf Tetrachlorkohlenstoff

Bezüglich der Reaktion des Tricyclohexylbleis mit Tetrachlorkohlenstoff¹⁾ und Sauerstoff wurden zunächst Versuche gemacht, das qualitativ nachgewiesene Phosgen auch quantitativ zu bestimmen. Der qualitative Nachweis war so ausgeführt worden, daß ein mit Anilinwasser befeuchteter Glasstab beim Einbringen in das Reaktionsgefäß sofort getrübt wurde. Auch ein auf Phosgen spezifisches Reagenzpapier zeigte die charakteristische Grünfärbung²⁾.

Zur quantitativen Bestimmung des Phosgens sollte die Menge des gebildeten Diphenylharnstoffs gewichtsanalytisch bestimmt werden. Zu diesem Zweck wurden im Rundkolben Mengen von 0,5 bis 1 g Tricyclohexylblei mit 25 cm³ Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Durch diese Lösungen wurde Luft gesaugt, die darauf 3 Saugreagenzgläser mit gesättigtem Anilinwasser passierte. Bei diesen Versuchen konnte jedoch immer nur so viel einer Abscheidung erhalten werden, daß damit Schmelzpunktbestimmungen angestellt werden konnten. Diese ergaben einen Schmelzpunkt von 235° C, der dem Diphenylharnstoff eigen ist. Auch der Ersatz des Anilinwassers durch Natronlauge und die nachherige Titration des gebildeten Chlorids zeigten, daß nur Spuren von Phosgen das Reaktionsgefäß verließen.

Diese Feststellung führte zur Untersuchung der Einwirkung von Phosgen auf Tricyclohexylblei. Hierfür wurde das Phosgen zuerst nach dem üblichen Verfahren aus Tetrachlorkohlenstoff und rauchender Schwefelsäure hergestellt. Da dabei aber eventuell störende Nebenprodukte entstehen können, wurde bei späteren Versuchen Phosgen von Schering benutzt. Der bei dieser Reaktion abgeschiedene Niederschlag enthielt 15,42% Chlor. (Sollwert für Dicyclohexylbleidichlorid ist 15,98%.)

¹⁾ Es wurde Tetrachlorkohlenstoff p. a. von Schering verwandt. Zur Reinigung wurde er mit Natronlauge durchgeschüttelt, gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und an einer Kolonne rektifiziert.

²⁾ Vgl. S. 129.

Das aus Tricyclohexylblei, Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff erhaltene Produkt ergab — zweimal aus Aceton umkristallisiert — Analysenwerte von $C = 42,9\%$; $H = 6,29\%$; $Cl = 7,38\%$. Theorie: $C = 43,93\%$; $H = 6,71\%$; $Cl = 7,22\%$. Diese Ergebnisse, die den Hinweis gaben, daß Tricyclohexylbleichlorid vorlag, das noch Dicyclohexylbleidichlorid enthielt, ließen nach Möglichkeiten Umschau halten, die den einfachen Nachweis und die Trennung von Di- und Tricyclohexylbleichlorid gestatten.

Dicyclohexylbleichlorid löst sich in organischen Lösungsmitteln viel schwerer als Tricyclohexylbleichlorid, mit Ausnahme von Chloroform, in dem beide gut löslich sind. Immerhin ist die Löslichkeit des Dichlorids in Solventien, in denen das Monochlorid gut löslich ist, noch so groß, daß für Nachweis und Trennung damit nichts anzufangen ist. Am besten gestaltete sich die Trennung und damit auch der Nachweis unter Ausnutzung der amphoteren Eigenschaften des Di- und des pseudobasischen Charakters des Tricyclohexylbleichlorids. Ersteres löst sich glatt in verdünnter Natronlauge, ist aber in organischen Solventien schwer löslich. Letzteres löst sich in Natronlauge nur in ganz geringem Maße, während es in organischen Lösungsmitteln (Benzol, Chloroform) recht gut löslich ist. Belege dieser Angaben geben folgende Analysen:

Tricyclohexylbleichlorid in benzolischer Lösung wurde mit Natronlauge geschüttelt und das in der Natronlauge enthaltene Blei bestimmt. Es war so viel, daß mit Schwefelwasserstoff nach Zerstörung der organischen Bestandteile nur eine schwache, braune Trübung entstand.

Eine benzolische Lösung von Dicyclohexylbleichlorid mit Bodenkörper wurde dreimal mit Natronlauge ausgeschüttelt. Im Benzol konnte darauf kein Blei mehr gefunden werden.

Nun wurde ein Gemisch von 0,1338 g $(C_6H_{11})_3PbCl$ und 0,1311 g $(C_6H_{11})_2PbCl_2$ mit 50 cm³ Benzol versetzt und mit Natronlauge zerlegt. In den Natronlauge-Auszügen fanden sich 0,0311 g Chlor. Die angegebenen Mengen der beiden Chloride enthalten zusammen 0,0306 g Cl. An Blei fand sich darin 0,0621 g. Aus der eingewogenen Menge Dichlorid berechnen sich 0,0612 g. In der benzolischen Lösung war kein Chlor mehr enthalten, aber an Blei wurden darin 0,0546 g festgestellt. Im eingewogenen Tricyclohexylbleichlorid sind 0,0564 g enthalten. Insgesamt sollten 0,1176 g Pb gefunden werden, festgestellt wurden 0,1167 g.

Im einzelnen wurde folgendermaßen gearbeitet: Die vollständige oder unvollständige Lösung des Gemisches in Benzol oder Chloroform wurde 5mal mit insgesamt etwa 100 cm³ 2 n-Natronlauge im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Zur Prüfung auf Vollständigkeit wurde eine Probe des letzten Auszuges mit Salzsäure angesäuert. Entsteht beim Zufügen von Kaliumjodid keine Fällung von Dicyclohexylbleijodid, so kann man die Trennung als vollständig betrachten. Zur Entfernung mitgerissener benzolischer Lösung wurden die vereinigten Natronlaugeauszüge 3mal mit Benzol ausgeschüttelt. Diese Benzolauszüge wurden darauf nochmals mit Wasser gewaschen und der ursprünglichen Benzollösung zugefügt. Diese Lösung enthält jetzt alles Tricyclohexylbleihydroxyd. Ebenso wurden die Natronlauge und die Waschwässer vereinigt. In ihnen ist das gesamte Dicyclohexylbleioxyd und alles Chlor enthalten. Zu ihrer Bestimmung wurde mit Salpetersäure angesäuert und auf dem Wasserbad etwa 3 Stunden erhitzt. Darauf wurde Silbernitrat zugegeben, nach Absitzen und Abkühlen filtriert und der Niederschlag nochmals aus ammoniakalischer Lösung umgefällt. Das in Ammoniak Unlösliche wurde mit Salpetersäure in Lösung gebracht und der bleihaltigen Lösung zugefügt. Aus ihr wurde nun das überschüssige Silber als Chlorid gefällt und heiß abfiltriert. Im Filtrat konnte dann das Blei als Bleichromat gefällt und jodometrisch bestimmt werden. Aus der Lösung des Tricyclohexylbleihydroxyds wurde durch vorsichtiges Abdunsten das Benzol entfernt und der Rückstand mit roter, rauchender Salpetersäure abgeraucht. Diese Manipulation wurde so oft wiederholt, bis alle organischen Bestandteile zerstört waren und der Rückstand sich vollkommen in verdünnter Salpetersäure löste. Dann wurde wieder als Bleichromat gefällt und das Chromat jodometrisch titriert.

Nachdem diese Methode im Blindversuch hinreichend erprobt war, wurde sie für die Trennung der Reaktionsgemische folgender in Gegenwart von Luft durchgeführter Umsetzungen verwandt:

1. Reaktion des Tricyclohexylbleis mit Tetrachlorkohlenstoff
ohne Zusätze

0,4248 g Tricyclohexylblei in 100 cm³ CCl₄ wurden in einer 500 cm³ fassenden Flasche 24 Stunden mit Luft geschüttelt und das Reaktionsprodukt darauf mit Natronlauge zerlegt.

Pb _{R₃} ¹⁾	Pb _{R₂} ¹⁾	Cl	Pb:Cl
14,81 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. =0,1023 g Pb=53,02 %	12,78 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. =0,0883 g Pb=45,75 %	0,1935 g AgCl =0,0479 g Cl	1:1,45

2. Tricyclohexylblei mit Tetrachlorkohlenstoff in Gegenwart von
Natronlauge umgesetzt

Bei dieser Reaktion wurde das (C₆H₁₁)₃Pb in 25 cm³ CCl₄ mit 25 cm³ 2 n-Natronlauge geschüttelt. Bei dem Parallelversuch ging Pb_{R₃} verloren. Vor dem Ansäuern der Natronlaugeauszüge wurde bei diesen beiden Versuchen nicht reduziert. Nachdem gefunden worden war, daß bei der Reaktion Hypochlorit entsteht, wurde

¹⁾ Pb_{R₃} bedeutet das in den Tri- und Pb_{R₂} das in den Dicyclohexylbleiverbindungen enthaltene Blei.

vor dem Ansäuern mit schwefliger Säure reduziert, deren Überschuß dann ver-
kocht wurde. Bei diesem dritten Versuch wurde nur das Chlor bestimmt.

$(C_6H_{11})_3Pb$	Pb_{R_1}	Pb_{R_2}	Cl	Pb: Cl
0,4997 g	21,47 cm ³ 0,1 n-Thio- sulf. = 0,1483 g Pb = 65,34 %	11,00 cm ³ 0,1 n-Thio- sulf. = 0,0760 g Pb = 33,48	0,2821 g AgCl = 0,0698 g Cl	1: 1,8
0,4561 g	—	9,45 cm ³ 0,1 n-Thio- sulf. = 0,0653 g Pb = 31,51 %	0,2497 g AgCl = 0,0618 g Cl	1: 1,74
0,3072 g	—	—	0,2042 g AgCl = 0,0505 g Cl	1: 2,11

3. Tricyclohexylblei in Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt

0,3814 g Tricyclohexylblei in 50 cm³ Benzol wurden in einer 250-cm³-Flasche
mit 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff geschüttelt.

Pb_{R_1}	Pb_{R_2}	Cl	Pb: Cl
18,22 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,1258 g Pb = 72,64 %	6,72 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0464 g Pb = 26,79 %	0,1468 g AgCl = 0,0363 g Cl	1: 1,23

4. Reaktion des Tricyclohexylbleis in Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff bei Anwesenheit von Bicarbonat

0,4616 g Tricyclohexylblei wurden in 75 cm³ Benzol bei Anwesenheit von
5 g fein gepulvertem Natriumbicarbonat mit 5 cm³ CCl₄ 24 Stunden lang zur Um-
setzung gebracht. Beim Schütteln bildete das Bicarbonat mit der Flüssigkeit eine
Suspension.

Pb_{R_1}	Pb_{R_2}	Cl	Pb: Cl
21,74 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,1502 g Pb = 71,62 %	8,53 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0589 g Pb = 28,10 %	0,1680 g AgCl = 0,0416 g Cl	1: 1,16

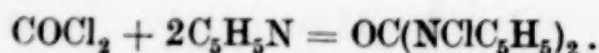
5. Tricyclohexylblei in Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff bei Anwesenheit von Natronlauge umgesetzt

0,3530 g bzw. 0,2274 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 500 cm³ Benzol wurden mit 50 cm³
1 n-Natronlauge und 5 cm³ CCl₄ versetzt und 24 Stunden geschüttelt. Wieder
wurde das Hypochlorit beim ersten Versuch nicht reduziert, so daß beim An-
säuern Chlor entweichen konnte. Beim zweiten Versuch wurde dieses Versäumnis
nachgeholt.

Pb_{R_1}	Pb_{R_2}	Cl	Pb: Cl
16,70 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,1153 g Pb = 71,92 %	6,30 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0435 g Pb = 27,14 %	0,1692 g AgCl = 0,0419 g Cl 0,1197 g AgCl = 0,0296 g Cl	1: 1,53 1: 1,68

6. Tricyclohexylblei in Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Pyridin umgesetzt

Pyridin wurde als Abfangmittel für Phosgen zugesetzt. Es kann mit ihm in der folgenden Weise reagieren:



Da die Resultate keine Änderung gegenüber den Versuchen ohne Pyridin zeigen, muß angenommen werden, daß Tricyclohexylblei mit Phosgen rascher als das Pyridin reagiert.

0,4668 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ in 75 cm³ Benzol wurden mit 10 cm³ Pyridin und 10 cm³ CCl_4 versetzt und 24 Stunden reagieren gelassen.

Pb_{R_1}	Pb_{R_2}	Cl	Pb:Cl
21,30 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,1471 g Pb = 69,39%	8,50 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0587 g Pb = 27,7%	0,2250 g AgCl = 0,0557 g Cl	1:1,53

7. Umsetzung von Tricyclohexylblei in Benzol mit Phosgen

Durch eine Lösung von 0,3674 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ in 75 cm³ Benzol wurde Luft und gleichzeitig Phosgen geleitet, bis die Lösung gesättigt war. Darauf wurde über Nacht stehengelassen.

Pb_{R_1}	Pb_{R_2}
14,00 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0967 g Pb = 57,95%	10,05 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0694 g Pb = 41,56%

8. Tricyclohexylblei mit Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Anilin umgesetzt

0,2677 g Tricyclohexylblei wurden mit 1 cm³ Anilin und 25 cm³ CCl_4 versetzt, 24 Stunden geschüttelt und darauf noch 5 Tage im Dunkeln stehengelassen. Dann wurde der Tetrachlorkohlenstoff abgedunstet, und der Rückstand mit Benzol-Natronlauge getrennt. Zur Bindung des Anilins wurde die benzolische Lösung mit Säure geschüttelt und das restliche Tricyclohexylblei dann mit 0,0209 n-Jodlösung titriert. Es wurden davon 14,70 cm³ verbraucht. Demnach waren noch 0,1402 g = 52,37% Tricyclohexylblei vorhanden. Das umgesetzte war folgendermaßen verteilt:

Pb_{R_1}	Pb_{R_2}	Cl	Pb:Cl
6,11 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0422 g Pb = 72,87%	2,25 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0155 g Pb = 26,77%	0,0785 g AgCl = 0,0194 g Cl	1:1,96

Versuche unter Luftausschluß (Stickstoff). In dem einen Schenkel eines Zweischenkelapparates¹⁾ wurden 50 cm³ Tetrachlor-

¹⁾ Vgl. Dissertat. von E. NEBE, Leipzig 1939.

kohlenstoff mit flüssiger Luft eingefroren und das Gefäß dann evakuiert. Durch Wiederauftauen im Vakuum — diese Manipulation wurde mehrfach wiederholt — wurde der Tetrachlorkohlenstoff von allem gelösten Gas befreit. Dann wurde mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und bei lebhaft strömendem Stickstoff 0,4137 g Tricyclohexylblei in den zweiten Schenkel gebracht. Nach nochmaligem Einfrieren wurde mehrere Male abgepumpt und mit Stickstoff gefüllt, so daß auch beim Einfüllen in das Gefäß gelangte Luft wieder entfernt war. Durch Kippen wurde dann der Tetrachlorkohlenstoff zum Tricyclohexylblei gebracht und das Gefäß im Dunkeln stehengelassen. Am nächsten Tage hatte sich ein kristalliner Niederschlag abgeschieden. Die überstehende Lösung war deutlich gelb. An diesem Zustande traten keine sichtbaren Veränderungen mehr ein, auch nicht, als unter Stickstoff weitere 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff zugegeben wurden. Nach 19 Tagen wurde sämtlicher Tetrachlorkohlenstoff durch Käldestillation entfernt. Der Rückstand roch stark nach Hexachloräthan. Er wurde in Benzol aufgenommen und mit Natronlauge zerlegt. Nach Ansäuern der benzolischen Lösung wurden noch 4,40 cm³ 0,02088 n-Jod verbraucht. Das entspricht 0,0419 g = 10,13% Tricyclohexylblei. Das umgesetzte verteilt sich folgendermaßen:

Pb _{R₁}	Pb _{R₂}
11,45 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0791 g Pb = 47,11%	12,62 cm ³ 0,1 n-Thiosulf. = 0,0872 g Pb = 51,94%

Zur jodometrischen Verfolgung der Reaktion des Tricyclohexylbleis in Benzol mit Tetrachlorkohlenstoff unter Stickstoff wurden Titrationen in der folgenden Weise durchgeführt: Ein nach ZIEGLER mit angeschmolzener Bürette versehenes SCHLENK-Gefäß wurde durch mehrmaliges Auspumpen mit reinem Stickstoff gefüllt. Darauf wurde unter lebhaft strömendem Stickstoff ein bestimmtes Volumen einer benzolischen Tricyclohexylbleilösung bekannten Gehaltes und ein abgemessenes Volumen Tetrachlorkohlenstoff eingefüllt. Von dieser Reaktionslösung ließ man nun zu bestimmten Zeiten jeweils 5 bzw. 10 cm³ in ein stickstoffgefülltes Schliffschlenkgefäß fließen, das unter strömendem Stickstoff an eine zweite solche Bürette angeschlossen wurde, die benzolische Jodlösung enthielt. Bei strömendem Stickstoff wurde dann die Titration vorgenommen. Das erste und letzte der an-

gegebenen Resultate wurde in etwas anderer Weise erhalten. Die benzolische Tricyclohexylbleilösung wurde hier direkt unter strömendem Stickstoff in ein Schliffschlenkgefäß eingefüllt und nach Zugabe von Tetrachlorkohlenstoff verschlossen stengelassen. Nach

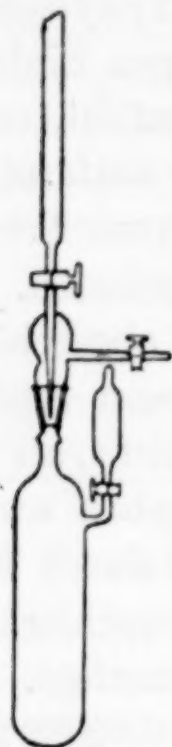


Abb. 3.
Titriervorlage
nebst Büetten-
anschluß für
Messungen unter
Stickstoff

bestimmter Zeit wurde an die Jodbürette angeschlossen und unter Stickstoff titriert. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff wurden durch Erhitzen bis zum Sieden und Erkalten unter Stickstoff von Sauerstoff befreit. Wie Abb. 3 zeigt, war der Büettenhahn zum Schutz vor Luftzutritt beim Wechsel der Vorlage mit einem Schliffmantel umgeben, der einen seitlichen Hahn für die Stickstoffzuführung trug.

a) 0,0788 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 10 cm³ Benzol wurden mit 5 cm³ Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach 30 Minuten verbrauchte die Lösung 4,65 cm³ Jodlösung (0,02026 n)¹⁾. Das sind 54,5% des Sollverbrauchs.

b) Zu 0,1088 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 20 cm³ Benzol wurden unter Stickstoff 23 cm³ Benzol und 2 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gegeben. 10 cm³ davon verbrauchten nach 1 Stunde 1,50 cm³ Jodlösung (0,01894 n). Das entspricht 53,7% der zugegebenen Tricyclohexylbleimenge.

Nach einem Tage wurden 1,30 cm³ Jodlösung verbraucht = 46,5% der möglichen Menge.

c) Zu 0,1634 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 20 cm³ Benzol wurden unter Stickstoff 25 cm³ Tetrachlorkohlenstoff gegeben. Von dieser Lösung wurden je 5 cm³ abgezogen und mit 0,01567 n-Jodlösung titriert.

Reaktionsdauer in Stunden	Reaktionslösung in cm ³	Verbr. Jodlösung in cm ³	Verbrauch ²⁾ in %
7	5	1,20	47,25
22	5	1,10	43,3
52	5	0,85	38,5
119	5	0,48	18,9
456	5	0,25	9,8

¹⁾ Die Jodaufnahme bleibt bei diesem Punkte noch nicht vollkommen stehen. Weiteres Jod wird jedoch langsamer verbraucht. Dieser Jodverbrauch ist auch stark von der Belichtung abhängig. Bei weitgehendem Lichtausschluß ist der erste Umschlagspunkt hinreichend erkennbar. Die Jodierung geht beim weiteren Jodverbrauch bis zum Bleijodid.

²⁾ Bezogen auf das eingebrachte Tricyclohexylblei.

d) Ein weiterer Versuch in etwas größerem Maßstab wurde ohne Benzol angesetzt. 0,9227 g $(C_6H_{11})_3Pb$ in 60 cm³ Tetrachlorkohlenstoff wurden unter Stickstoff 20 Stunden stengelassen. Danach wurden 12,5 cm³ Jodlösung (0,0816 n) rasch verbraucht. Einschließlich Nachreaktion wurden 57,6 cm³ Jodlösung aufgenommen. Der Raschverbrauch entspricht 50,4% des angewandten Tricyclohexylbleis. Die Flüssigkeit wurde dann durch Abdunsten im Vakuum bei tiefgekühlter Vorlage abgetrennt. Beim Fraktionieren des Destillats wurde allmählich Jod frei. Nach zweitägigem Stehen hatte der Tetrachlorkohlenstoff etwa die Farbintensität einer 0,01 n-Jodlösung erreicht. Dieses Jod kann aus Trichlorjodmethan entstanden sein (vgl. Anmerkung, S. 133), ebenso gut aber auch von dem leicht zersetzlichen Cyclohexyljodid herrühren. Bei einem zweiten Versuch, der in derselben Weise mit einer nichteingewogenen Menge Tricyclohexylblei vorgenommen wurde, trat die Jodausscheidung nicht schon beim Fraktionieren, sondern erst beim mehrtägigen Stehen an der Luft und am Licht auf.

Bestimmung des bei der Reaktion aufgenommenen Sauerstoffs. Es wurde in derselben Weise und in demselben Apparat

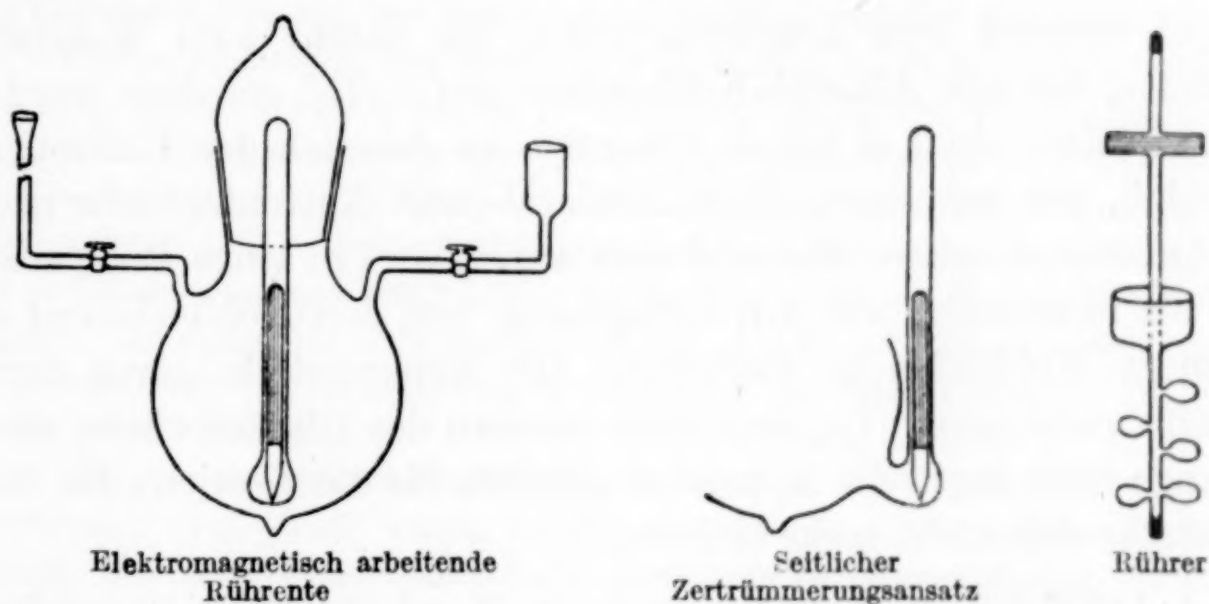
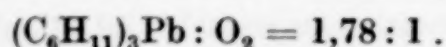


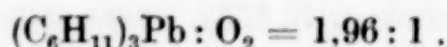
Abb. 4. Apparatur zur Autoxydation von Tricyclohexylblei

(vgl. Abb. 4) gearbeitet wie bei der Autoxydation des Tricyclohexylbleis (vgl. S. 145). Das Glaskölbchen, in dem sich die abgewogene Substanz befand, wurde im seitlichen Ansatz durch den Stempel festgehalten. Nachdem an der Bürette konstante Einstellung erreicht war, zertrümmerte der elektromagnetisch gehobene Stempel nach dem Abschalten des Magnetfeldes das Kölbchen. Infolge des exzentrischen Baues der Ente wird das Kölbchen bei raschem Rühren in das Rührwerk geschleudert und kann dann auch so zertrümmert werden. Zur Aufnahme des bei der Reaktion gebildeten Kohlendioxyds wurde der am Rührer angebrachte Becher mit Natronkalk gefüllt, dessen Herausschleudern durch eine Schicht Glaswatte verhindert wurde.

1. 0,7739 g Tricyclohexylblei wurden mit einer Lösung von 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff in 75 cm³ Benzol und 5 ccm Pyridin umgesetzt. Bei $t = 26,7^{\circ}$ und $p = 752,5$ mm wurden 27,95 cm³ Sauerstoff aufgenommen. Das reduzierte Volumen beträgt $v = 21,41$ cm³. Daraus ergibt sich:



2. 0,4454 g Tricyclohexylblei, mit derselben Menge des gleichen Flüssigkeitsgemisches umgesetzt (Dampfdruck bei $26,7^{\circ} = 113,5$ mm), nahmen bei $t = 26,7^{\circ}$ und $p = 750,5$ mm 14,6 cm³ Sauerstoff auf. Das reduzierte Volumen beträgt 11,15 cm³.

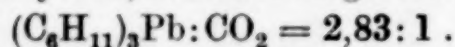


Kohlendioxydbestimmung. Es wurde in einer Röhrente gearbeitet, wie sie zur Sauerstoffbestimmung benutzt wurde, nur fehlte der seitliche Zertrümmerungsansatz. Darin wurde unter Rühren Tricyclohexylblei mit Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff so lange umgesetzt, bis erfahrungsgemäß die Reaktion vollkommen beendet war. Dann wurde unter weiterem Rühren von Wasser und Kohlendioxyd befreite Luft hindurchgeleitet, die darauf zwei Kühlfallen passierte, die mit Alkohol-Kohlensäure auf -75° gehalten wurden. Darauf folgte ein 1 m langes Glasrohr, an das sich der Kaliapparat anschloß, der mit einem Calciumchlorid- und Natronkalkrohr gegen die Außenatmosphäre abgeschlossen war. Das 1 m lange Rohr erwies sich als notwendig, um den Kaliapparat von den Kohlendioxyd abgebenden Kühlfallen zu entfernen. Alle Apparateteile waren durch Schliffe verbunden. Vor dem Zertrümmern des Glaskölbchens wurde so lange Luft durch die Apparatur geleitet, bis das Gewicht des Kaliapparates sich nicht mehr änderte.

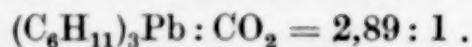
1. 1,0382 g Tricyclohexylblei wurden in 75 cm³ Benzol mit 10 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und Sauerstoff umgesetzt. Unter Rühren blieb das Gefäß 24 Stunden stehen. Beim Durchleiten von Luft nahm der Kaliapparat 0,0345 g Kohlendioxyd auf. Daraus ergibt sich:



2. 1,9495 g Tricyclohexylblei, ebenso umgesetzt, ergaben 0,0665 g CO₂.



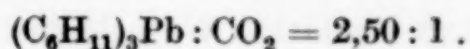
3. 1,0291 g Tricyclohexylblei, in derselben Weise mit einem Zusatz von 10 cm³ Pyridin zur Reaktion gebracht, ergaben 0,0344 g CO₂.



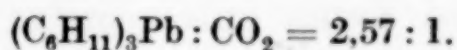
4. Da es nicht sicher erschien, ob beim Überleiten von Luft unter Rühren alles in der Flüssigkeit gelöste Kohlendioxyd mit herausgespült wurde, wurde bei einem weiteren Versuch unter Schütteln die Umsetzung in einem etwa 400 cm³ fassenden Schliffschlenkgefäß vorgenommen. Nach beendeter Reaktion wurde der Schliffstopfen durch einen Schliff mit einem bis zum Gefäßboden reichenden Einleitungsrohr ersetzt und das Durchleiten von Luft in der beschriebenen Weise und

Anordnung vorgenommen. Als der Kaliapparat konstantes Gewicht erreicht hatte, wurden zur Reaktionslösung einige Tropfen Salzsäure gegeben und das Durchleiten fortgesetzt. Der Kaliapparat vermehrte sein Gewicht nicht mehr. Carbonate sind also nicht gebildet worden.

1,2021 g Tricyclohexylblei mit 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt ergaben 0,0464 g CO₂.



5. 1,1702 g Tricyclohexylblei in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff lieferten 0,0438 g CO₂.



Nachweis des Hexachloräthans. Es wurde ein Tricyclohexylbleipräparat verwendet, das zweimal aus thiophenfreiem Benzol umkristallisiert worden war.

Es wurden, wie schon erwähnt, jeweils 5 g hiervon bei sorgfältigem Luftausschluß in einer Normalschliffapparatur unter strömendem Stickstoff mit 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff unter gelindem Sieden umgesetzt, was an sich nur 1—2 Stunden erforderte, zur Sicherheit aber auf 10 Stunden ausgedehnt wurde. Der Tetrachlorkohlenstoff war zuvor durch Auskochen unter N₂ entlüftet worden. Nach dem Erkalten konnte das ausgeschiedene (C₆H₁₁)₂PbCl₂ unbedenklich unter Luftzutritt abfiltriert und mit wenig CCl₄ nachgewaschen werden. Hierauf wurde das Gesamtfiltrat durch Kühlung auf etwa – 80° eingefroren und mittels Ölpumpe Vakuum hergestellt. Alsdann wurde nach dem Auftauen auf 60—70° erwärmt und so bei gleichzeitiger Kühlung der Vorlage auf – 80° die Destillation bewerkstelligt. Das einen festen Rückstand [(C₆H₁₁)₃PbCl] enthaltende Destilliergefäß wurde nun durch ein anderes ersetzt, das darauf als Vorlage diente. Das Destillat (D) wurde, nachdem wie oben das Vakuum wieder hergestellt worden war, auf – 13° gebracht, während die jetzige Vorlage auf – 80° gekühlt wurde. Das „Wärmebad“ von – 13° wurde mittels schmelzenden Salicylsäuremethylesters erzeugt. Bei dieser Versuchsanordnung destillierte der Hauptteil des Tetrachlorkohlenstoffs unter einem Druck von etwa 15—10 mm Quecksilber ab (D₁). Wenn der Druck auf 8 mm abgesunken war, wurde das übergegangene CCl₄ abgezogen und nach Einfrieren der Restflüssigkeit (etwa 1/8 des Einsatzes) bei – 80° Hochvakuum mittels einer Quecksilberdiffusionspumpe hergestellt. Anschließend wurde die Vorlage wieder tiefgekühlt und die Restflüssigkeit nach dem Auftauen auf – 13° erwärmt. Die hiernach einsetzende Destillation wurde so lange fortgeführt, bis in der Blase ein weißer Rückstand (R₃) zurückblieb und der Druck auf weniger als 0,5 mm abgesunken war. Das hierbei anfallende Destillat (D₂) wurde nach dem gleichen Verfahren einer weiteren Fraktionierung unterworfen. Die letzte der hierbei erhaltenen 5 Fraktionen wurde nach der Mikromethode von SIWOLOBOFF auf ihren Siedepunkt untersucht. Gef. 151°, während reinstes Cyclohexylchlorid unter den gleichen Verhältnissen bei 142° siedet. Der charakteristische Geruch und der Ausschluß anderer flüssiger Reaktionsprodukte von dieser Siedepunktslage führten zu dem Schluß, daß zweifellos Cyclohexylchlorid vorlag, dessen Siedepunkt durch Reste noch nicht abgetrennten Hexachloräthans erhöht war.

Der feste Rückstand (R₃) vom Schmelzpunkt 184°, dem noch geringe Mengen einer viskosen Flüssigkeit anhafteten, wurde in möglichst wenig Alkohol gelöst;

alsdann wurde nur soviel Wasser zugesetzt, daß zwar der Hauptteil des Hexachloräthans auskristallisierte, das Cyclohexylchlorid aber in Lösung blieb. Das auf einer Mikrofritte abgesaugte Kristallisat wurde mit wasserhaltigem Alkohol (5—8 Tropfen Wasser auf 3 cm³ Alkohol) nachgewaschen und nochmals umkristallisiert. Wegen der hohen Sublimationstendenz wurde die Trocknung derart durchgeführt, daß das Phosphor(V)-oxyd in einem auswechselbaren Röhrchen in das mit dem Hexachloräthan beschickte Wägegläschen gestellt wurde.

Zur qualitativen Identifizierung wurden etwa 0,05 g mit alkoholischer Kalilauge und wenig pulverisiertem KOH in ein Mikrobombenrohr gebracht und darin rund 24 Stunden auf 170—200° erhitzt¹⁾. Alsdann wurde in wenig Eisessig gelöst, von ausgeschiedener Kieselsäure (aus dem Glas) abfiltriert und das Filtrat mit Calciumchlorid gefällt. Der kristalline Niederschlag reduzierte, nachdem er abfiltriert und sorgfältig ausgewaschen war, in schwefelsaurer Lösung Permanganat, womit die Bildung von Oxalsäure erwiesen war.

Die Mikroanalyse ergab folgende Werte²⁾:

Gef.	C	9,8, 9,9	Cl	87,2, 87,3	H	0,3 0,4
Ber.	C	10,15	Cl	89,8	H	0,0 .

D. Reaktionen mit Kohlenstofftetrabromid

Umsetzung des Tricyclohexylbleis mit Tetrabromkohlenstoff und Luft. 0,5319 g (C₆H₁₁)₃Pb wurden mit 0,0702 g CBr₄ in 100 cm³ Benzol unter Schütteln umgesetzt. Die Reaktion verlief sehr rasch, so daß nach 3 Stunden das Reaktionsprodukt zerlegt werden konnte. In der benzolischen Lösung konnten nach Ansäuern mit Jodlösung 0,2398 g Tricyclohexylblei zurücktitriert werden. Demnach war das Umsatzverhältnis

$$(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb} : \text{CBr}_4 = 2,90 : 1.$$

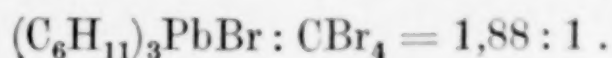
In den Natronlauge-Auszügen wurden 0,0532 g Brom — das sind 75,4% des zugesetzten — und 0,0465 g Pb = 35,04% des umgesetzten Bleis gefunden. PbBr₂ wurde zu 0,0853 g = 64,28% des umgesetzten ermittelt.

Umsetzung der Tricyclohexylbleihalogenide mit Tetrabromkohlenstoff und Luft. 0,2636 g Tricyclohexylbleibromid gaben mit 0,0576 g CBr₄ in Chloroform über Nacht stehengelassen, 0,0676 g als Dicyclohexylbleibromid vorliegendes Blei. Dazu werden 0,0521 g Brom benötigt. Im eingewogenen Tetrabromkohlenstoff sind 0,0555 g enthalten.

¹⁾ Erhitzen auf 100°, wie in der Literatur angegeben, genügte bei den kleinen Mengen nicht.

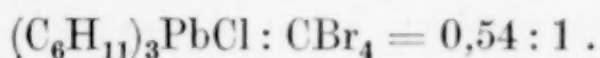
²⁾ Ein hochreines Vergleichspräparat vom Schmelzpunkt 187,0° lieferte unter den gleichen Bedingungen die Werte C 9,8, Cl 83,3, H 0,3.

Tricyclohexylbleibromid setzt sich also mit Tetrabromkohlenstoff im Unterschluß an Luft vollkommen zu Dicyclohexylbleibromid und Cyclohexylbromid um. Das Verhältnis beträgt



Tricyclohexylbleichlorid setzt sich in derselben Zeit in Benzol nur unvollständig um.

Aus 0,2212 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbCl}$ und 0,0526 g CBr_4 bildete sich so viel Dicyclohexylbleichloridbromid, wie 0,0178 g Blei entsprach. Dazu sind 0,0138 g Brom nötig. Zur Verfügung standen 0,0507 g.



Kohlenstofftetrabromid wirkte auch unter Stickstoff auf Tricyclohexylbleibromid ein. Nach einwöchigem Stehen wurden Benzol und Tetrabromkohlenstoff durch Kälte destillation¹⁾ entfernt. Der Rückstand enthielt neben Dicyclohexylbleibromid auch noch Tricyclohexylbleibromid. Quantitative Untersuchungen wurden nicht angestellt.

Tricyclohexylblei und Tetrabromkohlenstoff unter Stickstoff. 0,2465 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ (3 Mol) wurden in 50 cm³ unter Stickstoff entgastem Benzol mit 0,0600 g CBr_4 (1 Mol) zusammengebracht. Nach 2 Tagen hatten sich Kristalle von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbBr}_2$ abgeschieden. Benzol und etwa noch vorhandenes Kohlenstofftetrabromid wurden durch Kälte destillation¹⁾ entfernt, der Rückstand in Benzol aufgenommen und mit Natronlauge zerlegt.

0,1307 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ waren noch vorhanden. Von den umgesetzten 0,1158 g $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ lagen 33,35% als Di-, der Rest als Tricyclohexylbleibromid vor. Zu ihrer Bildung sind 0,0338 g Brom nötig. Vorhanden waren 0,0575 g, d. h. 58,8% des Tetrabromkohlenstoffs wurden umgesetzt.

Reaktion von Tricyclohexylblei mit Tetrabromkohlenstoff und Luft in Gegenwart von Anilin. Etwa 0,3 g Tricyclohexylblei wurden mit 1 cm³ Anilin angefeuchtet, mit 0,5 g CBr_4 in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff versetzt und in einer 250 cm³-Flasche 24 Stunden geschüttelt. Aus der leicht gelben Reaktionslösung war dann nichts ausgefallen. Merkliche Mengen Dicyclohexylbleihalogenid und Diphenylharnstoff konnten also nicht gebildet worden sein. Die Lösung roch stark nach Isonitril. Etwa 10 cm³ wurden entnommen, der Tetrachlorkohlenstoff abgedunstet und der Rückstand mäßig erwärmt, so daß restliches Kohlenstofftetrabromid absublimieren konnte. Dann wurde in Benzol aufgenommen und mit verdünnter

¹⁾ Vgl. die bei der Isolierung des C_2Cl_6 angewandte Methode (S. 155).

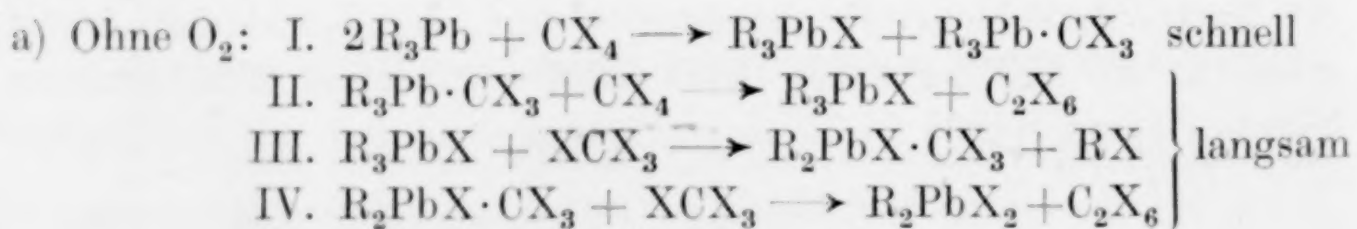
Salzsäure das Anilin entfernt. Die Benzollösung verbrauchte kein Jod, enthielt also kein Tricyclohexylblei mehr. Mit Natronlauge ließ sich auch kein Dicyclohexylbleidihalogenid ausschütteln. Danach war alles Tricyclohexylblei in Tricyclohexylbleihalogenid übergeführt worden.

Erst nach vierwöchigem Stehen hatte sich die Lösung orange gefärbt, und es waren Nadeln von Dicyclohexylbleidihalogenid ausgefallen. Durch Schütteln mit Salzsäure wurde das Anilin entfernt. Sofort setzte sich das restliche Kohlenstofftetrabromid um, und weiteres Dicyclohexylbleihalogenid schied sich ab. Durch mäßiges Erwärmen wurde diese Reaktion vervollständigt. Dabei änderte sich die Farbe nicht. Die filtrierte CCl_4 -Lösung wurde nun mit Zinn(II)-chlorid und konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Erwärmen geschüttelt, bis sie fast farblos geworden war. Darauf wurde die wäßrige Schicht abgetrennt, alkalisch gemacht und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Versetzt man diese Schwefelkohlenstofflösung tropfenweise mit verdünntem Bromwasser, so färbt sich dieses tiefblau. Bei Anwendung überschüssigen Bromwassers geht die Blau- in Rotfärbung über, die in die Schwefelkohlenstoffschicht übertritt. Diese Reaktion ist charakteristisch für Benzidin. Durch Reduktion und Umlagerung wurde also ursprünglich vorhandenes Hydrazo- bzw. beim Stehen unter Luftzutritt daraus entstandenes Azobenzol in Benzidin übergeführt.

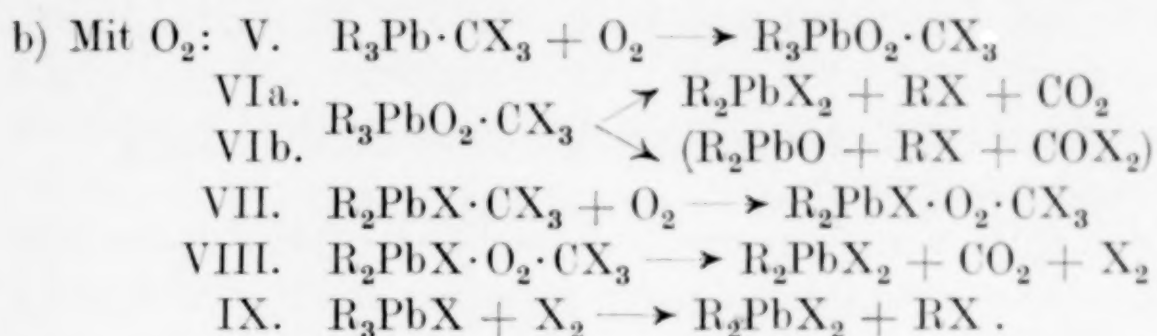
Zusammenfassung

Es wurde festgestellt, daß die Autoxydation des Tricyclohexylbleis auch in Lösung nur bei geeigneter Belichtung vor sich geht. Die hiernach erforderliche Aktivierung $\text{R}_3\text{Pb} \rightarrow \text{R}_3\text{Pb}^*$ findet durch Na-Licht nicht statt. Die Kurve der Lichtabsorption des $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ enthält weder im Sichtbaren noch im Ultraviolett charakteristische Absorptionsmaxima. Dem Gesamtverlauf der Autoxydation entspricht quantitativ praktisch die Formulierung $4(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb} + 5\text{O}_2 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbO} + 2\text{PbO} + \text{PbO}_2 + \text{---}$. Anstatt eines Peroxydes konnte nur $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbOPb}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$, das in gleicher Weise weiter reagierte, als Zwischenprodukt gefaßt werden.

Bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff beteiligt sich dieser weitgehend an der Umsetzung, die dabei auch weit schneller verläuft. Die bleihaltigen Reaktionsprodukte bestehen dann nur aus $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbCl}$ und $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbCl}_2$, die aber auch bei Ausschluß von Sauerstoff gebildet werden. Folgende Reaktionsschemata deuten am besten die Verhältnisse:



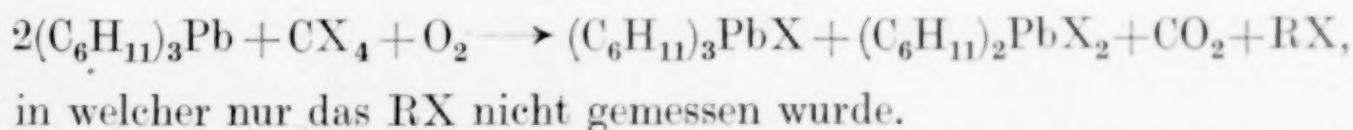
Die hiernach zu erwartenden Nebenprodukte Hexachloräthan C_2X_6 und Cyclohexylchlorid RX konnten nachgewiesen werden.



Auch hier war die Erfassung der Beiprodukte, vor allem des Kohlendioxyds, möglich, dessen Bildung im Hinblick auf die milde Reaktionstemperatur (etwa 20°) und die völlige Abwesenheit von Wasser besonders bemerkenswert erscheint. Ebenso konnte das vorübergehende Auftreten von freiem Halogen bewiesen werden, das durch Natronlauge als Hypochlorit abgefangen wurde. Das durch Diphenylharnstoff nachgewiesene Phosgen trat nur in Spuren auf.

— CX_3 machte sich als Zwischenprodukt bemerkbar bei Gegenwart von Anilin durch Überführung desselben in Phenylisonitril bzw. Hydrazobenzol. Bei Verwendung von CBr_4 statt CCl_4 erfolgte hierbei die Vernichtung des — CX_3 so schnell, daß nur R_3PbX , kein R_2PbX_2 gebildet wurde. Auch Triphenylchlormethan setzte sich mit $(C_6H_{11})_3Pb$ unter Bildung eines Gemisches von R_3PbX und R_2PbX_2 um, was offenbarte, daß stets mehrere Moleküle des Halogenids reagieren.

Ebenso liefert Phosgen mit $(C_6H_{11})_3Pb$ sowohl R_3PbX als auch R_2PbX_2 . Die Gesamtbilanz der obigen Gleichungen deckt sich mit der quantitativen Feststellung:



Gegenwart von Abfangmitteln wie Natronlauge, Pyridin und Anilin, von denen das letztere auch sehr verlangsamend wirkt, drängen die R_2PbX_2 -Bildung mehr oder weniger stark zurück.

Der Nachweis des Hexachloräthans und seine Abtrennung vom überschüssigen Tetrachlorkohlenstoff und vom gleichzeitig gebildeten Cyclohexylchlorid erfolgte nach einem besonderen „Kältedestillations“-Verfahren, wobei im Hochvakuum gearbeitet und nicht nur das Destillat, sondern auch das Ausgangsgemisch tief gekühlt wurde.

Die größere Reaktionsfähigkeit des Tetrabromkohlenstoffs führte dazu, daß trockene Gemische desselben mit $(C_6H_{11})_3Pb$ bei Luft-

zutritt unter Verpuffung reagierten. Demgemäß verwandelt überschüssiges CBr_4 in Lösung nicht nur $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$, sondern auch $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbBr}$ bei Gegenwart von O_2 quantitativ in $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbBr}_2$.

Hexabromäthan setzt sich noch energischer mit $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{Pb}$ um, weshalb auch seine Isolierung als Zwischenprodukt der Reaktion mit CBr_4 nicht möglich war.

CBr_4 und C_2Br_6 vermögen auch auf das Tri-p-xylylblei in ähnlicher Weise einzuwirken und reagieren sogar mit gesättigten Organoverbindungen wie Tetramethyl- bzw. Tetraäthylblei rasch unter Abscheidung von R_2PbBr_2 und Bromphosgenentbindung.

Es wurden Verfahren zur Trennung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbO}$ von PbO und PbO_2 mittels methylalkoholischer Kalilauge und zur Trennung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PbX}$ von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{PbX}_2$ mit Hilfe von verdünnter Natronlauge ausgearbeitet.

Leipzig, Chemisches Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. November 1942.

Eine Bestimmungsmethode für Sauerstoff in anorganischen Verbindungen

Von H. v. WARTENBERG

Mit 1 Abbildung im Text

§ 1. Die übliche Reduktion von sauerstoffhaltigen Verbindungen mit Kohlenstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff usw. versagt bei Gegenwart von Sulfiden, z. B. bei ZnS, da diese Reduktionsmittel zum Teil auch auf Sulfide einwirken, zum Teil lästige Begleitprodukte wie H_2S , COS usw. geben. Dagegen reagiert Schwefel nur mit Sauerstoff, z. B. mit Zinkoxyd:



Die Rechnung mit der Näherungsgleichung des NERNST'schen Wärmetheorems ergibt:

$$\log \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{S}_2}^{3/2}} = \frac{41500}{4,57 T} - 0,8 \log T - 1,5$$

oder für $T = 1300^\circ$.

$$\log \frac{p_{\text{SO}_2}}{p_{\text{S}_2}^{3/2}} \sim + 3. \quad (2)$$

Der SO_2 -Druck ist somit rund 600 mal größer als der S_2 -Druck und es resultiert eine entschiedene Tendenz zur Sulfurierung des Oxydes. Das nach der etwas unsicheren Rechnung entstehende Gleichgewicht läßt sich aber nach dem Massenwirkungsgesetz leicht vollständig zugunsten des Sulfides verschieben, wenn man mit strömenden Gasen arbeitet. In der Tat läßt sich in der folgenden Anordnung Zinkoxyd leicht und quantitativ meßbar in Zinksulfid überführen, wobei das gebildete Schwefeldioxyd mit Jodlösung titriert wird.

Die Substanz kam, in einem Quarzschiffchen abgewogen, in ein Quarzrohr 15×500 mm. Etwa 10 cm vor das Quarzschiffchen wurde ein Porzellanschiffchen mit zweimal im Vakuum destilliertem Schwefel geschoben und die Röhre mit Glaskappen verschlossen, welche mit Apiezonwachs aufgekittet waren. Dies war

besser als gefettete Schliffe, da jede Verunreinigung des Schwefelschiffchens mit organischen Stoffen verhindert werden mußte, da dadurch H_2S entstand. Durch das Rohr wurde aus einer Bombe Stickstoff, der mit $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5$ getrocknet war, geleitet; der Stickstoff war nach der in einer früheren Arbeit¹⁾ gegebenen Vorschrift durch Schütteln in der Bombe bei 100 Atmosphären mit Kupfer und Ammoniumcarbonatlösung bis auf weniger als $10^{-4}\%$ von Sauerstoff befreit. Über das Schwefelschiffchen konnte ein 8 cm langer, kaum wärmeisolierter, also rasch aufheizbarer Ofen II geschoben werden, über das Quarzschiffchen ein 12 cm

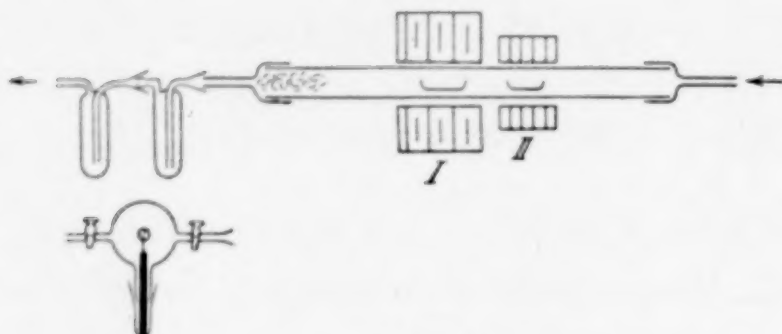


Abb. 1
Apparatur zur Sauerstoffbestimmung

langer, bis auf 1100° heizbarer Ofen I. Auf das mit einem Wattepropfen gegen Schwefelstaub versehene Abgasende konnte mit einem Schliff entweder eine Kugelhöhle mit einem Stückchen Phosphor geschoben werden, um festzustellen, daß der Gasstrom weniger¹⁾ als $10^{-30}\%$ Sauerstoff enthielt, oder 2 Waschfläschchen. In das erste konnte eine gemessene, auf Thiosulfat eingestellte Menge Lösung von $\text{HJO}_3 + \text{KJ} + \text{HCl}$ pipettiert werden; das zweite mit etwas KJ-Lösung diente zum Abfangen der J_2 -Dämpfe.

Zur Probe wurde zunächst sehr reines, bei 1100° geglähtes ZnO gewogen und so lange Stickstoff durchgeleitet, bis die Phosphorperle nebelfrei blieb, auch beim Erhitzen des Ofens I. Wenn 700° erreicht waren, wurden die Waschflaschen an Stelle der Phosphorröhre aufgesetzt und der Ofen II auf $200\text{--}220^\circ$ (Schwefeldampfdruck rund 5 mm) gebracht, während der Ofen I auf $900\text{--}1000^\circ$ erwärmt wurde. Die Gasgeschwindigkeit betrug etwa $0,5\text{ cm}^3$ pro Sekunde. Natürlich kondensierte sich auf der Abgasseite auch ein wenig Schwefel. Nach 1 Stunde (bei Mengen von 0,1 g ZnO war $\frac{1}{2}$ Stunde zur vollständigen Umwandlung unzureichend) wurden die Öfen ausgeschaltet, der Ofen II vom Schwefelschiffchen weggeschoben und noch 5 Minuten weiter Stickstoff durchgeleitet, worauf die Waschflaschen abgenommen und das verbliebene Jod mit Thiosulfat zurücktitriert wurde. 1 cm^3 Thiosulfat entsprach 0,01172 g J.

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. **36** (1930), 295.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ cm^3	J g	SO_2 g	ZnO gefunden g	ZnO eingewogen g	Differenz gefunden – gewogen
18,3	0,214	0,0540	0,1380	0,1388	– 0,6‰
14,6	0,185	0,0468	0,1192	0,1200	– 0,7‰
2,76	0,0322	0,0081	0,0208	0,0213	– 0,3‰

Die Tabelle zeigt, daß man in der Tat noch ohne Schwierigkeiten 0,01 g ZnO mit n/10- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmen kann, so daß man bei Anwendung von 10 g Sulfid noch $\frac{1}{100}\%$ Sauerstoff sicher darin nachweisen kann.

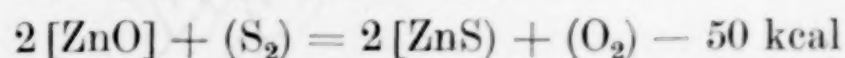
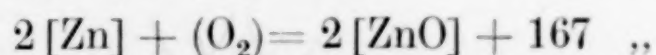
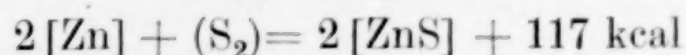
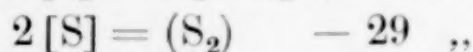
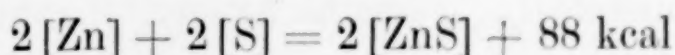
§ 2. Auf diesem Wege können auch andere Metalloxyde sulfuriert und der Sauerstoffgehalt bestimmt werden. Man kann die Reaktionsgleichung so schreiben, daß, wie in Gleichung (1), 1 Mol SO_2 entsteht, und dann für jede Reaktion das Schema der Gleichung (2) benutzen, da dann alle Reaktionen vergleichbar werden. Z. B.



oder



Für das Gleichgewichtsverhältnis $p_{\text{SO}_2}/p_{\text{S}_2}^{3/2} = K$ zeigt dann das Schema 2, daß für den Vergleich allein die Wärmetönung maßgebend ist. Zur Berechnung dieser werden die Differenzen der Oxyd- und Sulfidbildungswärmen gebildet und die Dissoziationswärme von SO_2 abgezogen. Die in der Literatur stets für festen Schwefel angegebenen Sulfidbildungswärmen müssen natürlich auf gasförmigen S_2 umgerechnet werden ($2[\text{S}_{rh}] = (\text{S}_2) - 29 \text{ kcal}$). So lautet z. B. die Rechnung für ZnO:



Für eine Reihe solcher Umwandlungen von Oxyd in Sulfid läßt sich nach diesem Schema folgende Tabelle für die Bildungswärme Δq und K bei 1300°K aufstellen:

	Δq	$\log K$			Δq	$\log K$			Δq	$\log K$	
SiO ₂	- 50	- 12,4	-	2Cu ₂ O	+ 65	+ 7	+	B ₂ O ₃	- 40	- 10,7	-
2PbO	+ 62	+ 6,4	+	2Ag ₂ O	+ 117	+ 15,6	+	Al ₂ O ₃	- 39	- 10,5	-
2Ti ₂ O	+ 81	+ 9,6	+	2NiO	+ 45	+ 3,6	+	2MgO	- 5	- 4,8	-
2ZnO	+ 42	+ 3,1	+	2FeO	+ 39	+ 2,6	+	2CaO	+ 43	+ 3,2	+
2CdO	+ 59	+ 6	+	2MnO	+ 23	- 0,1	+	2Na ₂ O	+ 51	+ 4,6	+
2HgO	+ 101	+ 11	+	WO ₂	+ 63	+ 6,6	+	2K ₂ O	+ 191	+ 28	+
2CuO	+ 67	+ 7,5	+								

$\log K$ nach Gleichung (2) gibt die Affinität der Oxyd-Sulfidumwandlung wieder. In der Spalte hinter dem $\log K$ ist vermerkt, ob nach den Angaben in GMELIN's Handbuch der anorganischen Chemie das betreffende Sulfid durch Glühen des Oxydes oder eines Sauerstoffsalzes, z. B. des Sulfates, mit Schwefel zu gewinnen ist (+) oder nicht (-).

Die Erfahrung stimmt also mit der Rechnung dahin überein, daß Sulfurierung stattfindet, wenn $\log K$ Null oder positiv ist, dagegen nicht, wenn es negativ ist (SiO₂, B₂O₃, Al₂O₃, MgO und auch BeO, dessen Sulfidbildungswärme nicht bekannt ist). Der Grund für die Unangreifbarkeit von MgO usw. liegt in der abnorm kleinen Bildungswärme der Sulfide der ersten Glieder der 2.—5. Gruppe des periodischen Systems. Ob die Sulfurierung vollständig ist oder durch Umhüllung gehindert wird, muß in jedem Falle untersucht werden. Z. B. wurde in Übereinstimmung mit älteren Erfahrungen¹⁾ gefunden, daß bei Fe₂O₃ etwa 2% Oxyd unangegriffen blieben. Man könnte auf diese Weise beinahe alle Metalloxyde bestimmen, (neben den unangreifbaren Al₂O₃, BeO, MgO, SiO₂ und TiO₂ nebst deren Salzen).

Diese Methode der direkten Sauerstoffbestimmung durch Reduktion mit Schwefel hat von der Reduktion mit Wasserstoff einige Vorteile:

1. SO₂ läßt sich bequem genau bestimmen (1 cm³ n/10-Na₂S₂O₃ = 3,2 mg SO₂ = 1,60 mg Sauerstoff). Dieselbe Sauerstoffmenge würde nur 1,8 mg H₂O ergeben.

2. Es lassen sich Sulfide sulfurieren, die mit H₂ nicht reagieren, z. B. CaO.

3. Es lassen sich sauerstoffhaltige Anionen, z. B. SO₄'', reduzieren, die mit Wasserstoff unbequeme Gemische von H₂O, H₂S und S₂ ergeben.

4. Nicht sulfurieren lassen sich die auch gegenüber Wasserstoff resistenten Silikate und Titanate.

5. Kohlenstoff darf nicht zugegen sein, außer in Form von CO₃''.

¹⁾ GMELIN, Handbuch VIII. Aufl. Bd. Fe(B), S. 92.

Zusammenfassung

1. In einem strömenden Schwefeldampf-Stickstoffgemisch setzt sich Zinkoxyd bei $\sim 1000^\circ$ im Laufe 1 Stunde quantitativ zu ZnS und SO_2 um. Aus der titrimetrisch bequem erfaßbaren SO_2 -Menge läßt sich die vorhandene Oxydmenge mit großer Genauigkeit ermitteln.

2. Nach Überschlagsberechnungen der Gleichgewichtslage dürfte sich das Verfahren auch für andere Oxyde eignen, wobei im einzelnen zu prüfen ist, wie weit durch Umhüllung Störungen auftreten. Nicht bestimmbar sind auf diese Weise SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , MgO und BeO.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1942.

Reinigung von Schwefel

Von H. v. WARTENBERG

Als bestes Verfahren zur Darstellung reinen Schwefels gilt die mehrfache Vakuumdestillation, bis kein schwarzer Rückstand mehr bleibt. Es wurde aber an 2 Schwefelproben gefunden, daß nach mehrstündigem Erhitzen solchen Schwefels auf 200° und nochmaliger Destillation wieder ein schwarzer, an der Luft völlig verbrennbarer Rückstand erschien. Der vakuumdestillierte Schwefel enthält also noch ein kohlenstoffhaltiges flüchtiges Produkt, das erst bei langem Erhitzen zerfällt.

Die Annahme besonderer Kohlenstoffsulfide erscheint unnötig. Es genügt die Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff, der in Schwefel in beliebiger Menge löslich ist. Als ziemlich stark endotherme Verbindung (Bildungswärme aus Kohlenstoff und flüssigem Schwefel —25 kcal) zerfällt Schwefelkohlenstoff bei niedrigen Temperaturen, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit groß genug ist, bei höherer aber (z. B. bei dem Schwefelsiedepunkt von 445° C) bleibt er stabil gelöst. Da organische Substanzen Schwefel schon in einer Konzentration von 0,1‰ färben, handelt es sich um sehr kleine Mengen. Schwefelkohlenstoff entsteht aus Kohlenwasserstoffen und Schwefel, wobei die erforderliche Energie durch die Bildung von Schwefelwasserstoff gedeckt wird.

Man kann diese Kohlenstoffspuren leicht dadurch beseitigen, daß man den vakuumdestillierten Schwefel 48 Stunden im Vakuum oder in Stickstoff auf etwa 200° C erwärmt und dann wieder destilliert. Das Destillat hinterläßt nach nochmaligem 48stündigem Erhitzen auf 200° keinen Rückstand mehr. $\frac{1}{4}$ stündiges Einleiten von SO₂ in bei 445° siedendem Schwefel beseitigt den Kohlenstoffgehalt (etwa als COS) nicht.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. November 1942.

Zur Kenntnis der Borsäuren und borsäuren Alkalisalze XI¹⁾:

Das System $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$

Von HEINRICH MENZEL und HANS SCHULZ †²⁾

Mit 11 Abbildungen im Text

Unter den borsäuren Natriumsalzen verdient nächst dem Tetra-
borat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, früher als Biborat bezeichnet) und seinen Hydraten,
denen die beiden vorangehenden Abhandlungen¹⁾ der Reihe galten,
das System Natriummono- (-meta-) borat- H_2O etliches Interesse.
Allerdings ist die technische Bedeutung des Monoborates sehr viel
beschränkter als die des Borax, wenn schon nicht ganz untergeordnet:
beziehen sich doch verschiedentliche Patenterteilungen der letzten
10 Jahre auf seine technische Herstellung. Seine wichtigste Rolle
dürfte das Natriummonoborat aber als Grundkörper des bedeutsamen
Natriumperborates spielen, wie aus dessen üblicher, allerdings die
Konstitution^{3c)} nicht wiedergebender Bruttoschreibweise $\text{NaBO}_2 \cdot$
 $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ersichtlich ist.

Nachdem im Rahmen unserer weit zurückliegenden Borat-
studien³⁾ schon manches Vorläufige aus dem seinerzeit nur lückenhaft
bekannten System $\text{NaBO}_2\text{--H}_2\text{O}$ mitgeteilt worden ist, sind hierzu
seither auch von anderer, vorwiegend ausländischer Seite Unter-
suchungen beigetragen worden:

S. S. COLE, S. R. SCHOLES und C. R. AMBERG⁴⁾ berichten 1935 kurz über
Darstellung, Schmelzpunkt, physikalische und kristallographische Daten von
 NaBO_2 und $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und eingehender über ihre Strukturanalyse des anhy-
drischen Metaborats.

Hiervon abweichende Feststellungen gibt S. MIEN-FANG⁵⁾ (1937) bekannt

¹⁾ Nr. IX: Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 1; Nr. X: **245** (1940), 157.

²⁾ Teil B der Diss. H. SCHULZ, Dresden 1936.

³⁾ H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. a) **164** (1927) 37f.; b) **166** (1927), 68;
c) **167** (1927), 220f.

⁴⁾ S. S. COLE, S. R. SCHOLES u. C. R. AMBERG, J. Amer. ceram. Soc. **18**
(1935), 58.

⁵⁾ Ssü-MIEN-FANG, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937), 214; Z. Kryst., Abt. A,
99 (1938), 1.

und veranlaßt die amerikanischen Autoren¹⁾ zur Berichtigung ihrer ursprünglichen Befunde an der Dichte und an den Dimensionen der Elementarzelle von NaBO_2 .

Im Rahmen systematischer Untersuchungen am binären System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ haben E. JENKEL²⁾ (1936) und G. W. MOREY und H. E. MERWIN³⁾ (1936) den Schmelzpunkt von NaBO_2 neu bestimmt.

J. R. NIELSEN, N. E. WARD und H. DODSEN⁴⁾ (1937) und J. H. HIBBEN⁵⁾ (1938) haben Natriummonoborat im Kristallzustand und in Lösung raman-spektroskopisch untersucht und Schlüsse auf dessen Konstitution gezogen.

Als wesentlichster Beitrag nach der chemischen Seite erschien 1939 die Arbeit von W. C. BLASDALE und C. M. SLANSKY⁶⁾ über die Löslichkeitskurven von Natriumboraten, in der u. a. Darstellungsweise, Bestimmungen der Löslichkeiten und des Umwandlungspunktes von $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ verzeichnet werden.

Die genannten Mitteilungen⁷⁾ des einen von uns (H. M.) beschäftigten sich in erster Linie mit der Natur der Natriummonoboratlösungen auf Grund kryoskopischer Messungen im Vergleich mit wäßrigen Lösungen anderer Alkaliborate (Mono-, Poly- und Perborate); hierbei erwiesen sich die Monoborate von Natrium, Kalium und Lithium innerhalb des untersuchten Bereichs nach den molaren osmotischen Konzentrationen ihrer Lösungen als typische binäre Elektrolyte von der Anionengröße $[\text{BO}_2 \cdot \text{aq}]$. Über das Entwässerungsverhalten des festen Salzes $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ konnten damals nur wenige groborientierende Beobachtungen berichtet werden, die durch unsere späteren Untersuchungen auf breiterer Grundlage wesentlich überholt und vertieft worden sind.

Die folgenden Ausführungen erstrecken sich einmal auf die Darstellung des Tetrahydrates und auf dessen eingehende kristallographische Kennzeichnung. Sodann wird die Löslichkeitspolytherme des $\text{NaBO}_2-\text{H}_2\text{O}$ -Systems in Erweiterung unserer früheren kryoskopischen Messungen um das Kurvenstück zwischen Eis- und Kryohydratpunkt ergänzt. Weiterhin werden systematische Untersuchungen über die Hydratstufen des Monoborates (insbesondere das Dihydrat) und die heterogenen Gleichgewichte zwischen den Hydraten und Wasserdampf mitgeteilt, an denen auffälligerweise von anderer Seite noch keine Messungen angestellt worden sind.

¹⁾ S. S. COLE, S. R. SCHOLES u. C. R. AMBERG, J. Amer. ceram. Soc. **20** (1937), 215.

²⁾ E. JENKEL, Z. anorg. allg. Chem. **227** (1936), 214.

³⁾ G. W. MOREY u. H. E. MERWIN, J. Am. chem. Soc. **58** (1936), 2250.

⁴⁾ J. R. NIELSEN, N. E. WARD u. H. DODSEN, Bull. Amer. physic. Soc. **12**, Nr. 7 (1937), 15.

⁵⁾ J. H. HIBBEN, Amer. J. Sci. [5], Sonderbd. **35 A** (1938), 113.

⁶⁾ W. C. BLASDALE u. C. M. SLANSKY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 917.

⁷⁾ Vgl. Note 3a, b. S. 167.

I. Das Natriummonoborat—Tetrahydrat

a) Die Darstellung und einige Eigenschaften des Tetrahydrates

BERZELIUS¹⁾ stellte das Tetrahydrat durch Zusammenschmelzen von Borax und Soda, Lösen des Sintergutes in Wasser und Kristallisieren aus solcher Lösung dar. Ein später von R. BENEDIKT²⁾ angegebenes Verfahren: Eindampfen eines äquivalenten Gemisches von Borax und Ätznatronlösung bis zur Sirupdicke und weiteres Eindunsten im Exsikkator über Schwefelsäure, wobei schöne große Kristalle von $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ anwachsen sollen, erwies sich bei der Nacharbeit nicht als treffsicher. Vielfach wurde auf diesem Wege, zumal wenn nicht reine, carbonatfreie Natronlauge benutzt und das Äquivalenzverhältnis nicht genau eingehalten war, eine Borax enthaltende Kristallisation oder Borax selbst erzielt. Aus Lösungen von Natriumcarbonat und Borax oder Borsäure ist von vornherein kein Monoborat zu erhalten, einmal zufolge der im System $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--NaBO}_2\text{--Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ bei steigenden Konzentrationen obwaltenden Gleichgewichte, die der eine von uns (H. M.) 1922 näher untersucht hat³⁾, andererseits nach Maßgabe der Löslichkeiten: Tetraborat ist ungleich schwerer löslich als Monoborat.

Die gelegentlichen Schwierigkeiten bei der Kristallisation des Monoborates aus seinen Lösungen sind ohne weiteres aus dem Zustandsdiagramm des Dreistoffsystems $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--H}_2\text{O}$ bei 30° nach M. DUKELSKI⁴⁾ verständlich, das im Ausschnitt in Abb. 1 (S. 170) wiedergegeben ist.

Hierin bedeuten:

$M\text{--}c\text{--}b$ das stabile Existenzgebiet von Monoborat-Dihydrat mit dem Bodenkörper $M = \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wobei dessen metastabiles Gebiet aus Übersichtlichkeitsgründen nicht mit eingezeichnet ist.

$O\text{--}c\text{--}d$ das Existenzgebiet von $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Bodenkörper O .

$D\text{--}d\text{--}e$ das Existenzgebiet von $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Bodenkörper D , während die Kurvenzüge

$b\text{--}c$, $c\text{--}d$, $d\text{--}e$ die jeweiligen Zusammensetzungen der mit den Bodenkörpern im Gleichgewicht befindlichen Lösungen bezeichnen.

Da die winkelteilende Gerade $A\text{--}D$, auf der alle ternären Gebilde vom Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2$ liegen, mitten durch das Stabilitätsgebiet des Borax läuft und die Löslichkeitskurve nahe bei der H_2O -Ecke des Systems schneidet, ist vorauszusagen, daß sich Borax mit Sicherheit rein aus seiner reinen Lösung, aber auch aus Lösungen mit nach beiden Seiten vom $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Tetraborates abweichender Zusammensetzung aus- und umkristallisieren läßt.

¹⁾ J. J. BERZELIUS, Pogg. Ann. **34** (1835), 566.

²⁾ R. BENEDIKT, Ber. dtsch. chem. Ges. **7** (1874), 700.

³⁾ H. MENZEL, Z. physik. Chem. **100** (1922), 305.

⁴⁾ M. DUKELSKI, Z. anorg. Chem. **50** (1906), 38.

Anders liegen die Verhältnisse beim Monoborat. Hier fällt die Gerade $A-O-M$, die alle Lösungen vom $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 1 : 1 umfaßt, nahezu mit der Begrenzungslinie $d-O$ des Existenzgebietes von $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zusammen. Hieraus folgt, daß sich aus Lösungen solcher Zusammensetzung, zumal bei geringfügigen Abweichungen nach der sauren Seite, wie sie schon durch kleine Gehalte an Carbonat bewirkt werden, nicht unbedingt reines, vielmehr in der Regel ein mit Borax durchsetztes Monoborat ausscheiden wird. Ja, die Feststellungen DUKELSKIS grenzen bald an den Sachverhalt, daß $\text{NaBO}_2 \cdot$

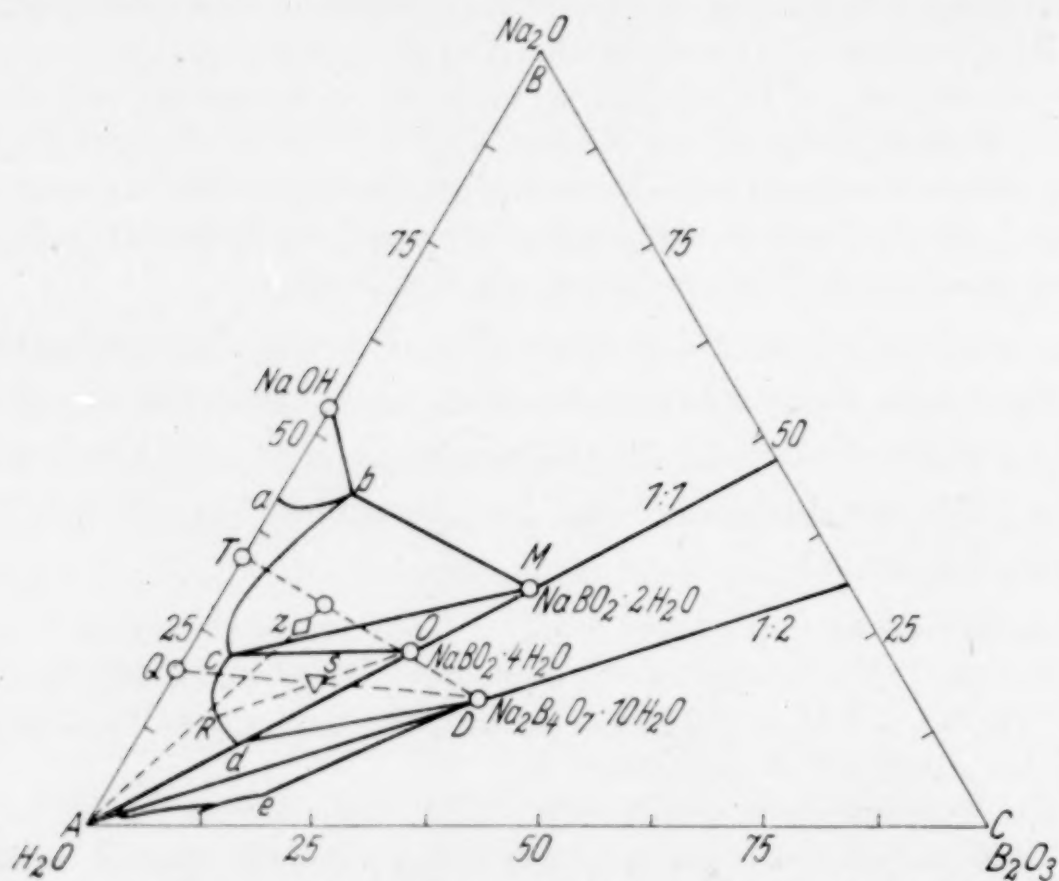


Abb. 1. System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ bei 30° nach M. DUKELSKI

$4\text{H}_2\text{O}$ bei 30° überhaupt nicht mit seiner reinen Lösung im stabilen Gleichgewicht steht, d. h. kongruent löslich ist.

Um diesen Unsicherheiten der Darstellung auszuweichen, haben wir mitten aus dem Existenzgebiet des 4-Hydrates (Sektor $c-d-O$) ein System S als Ausgangslösung ausgewählt, das bei isothermer Kristallisation entlang der Geraden RSO einen „Restkörper“, d. h. einen von Lösung der Zusammensetzung R durchfeuchteten definierten Bodenkörper O im günstigen Mengenverhältnis $SO : RS$ liefern muß. Das Ausgangssystem S wiederum ließ sich unschwer herstellen aus $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und NaOH , indem man die Gerade DS bis zum Schnittpunkt Q mit der Dreieckseite $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}$ verlängerte. Q gibt dann die Konzentration der Natronlauge an, die im Mengenverhältnis $SD : SQ$ mit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ zusammengebracht werden muß, um die Zusammensetzung gemäß Punkt S zu treffen. Das genannte Teilungsverhältnis konnte hinreichend genau aus dem vergrößert aufgezeichneten Diagramm abgegriffen oder nach analytisch-geometrischer Methode berechnet werden. Die gewünschte Laugenkonzentration Q ließ sich unschwer aus

carbonatfreier Öllauge¹⁾ durch entsprechendes Verdünnen herstellen. (Verfahren I).

Beispiel der $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Darstellung: 273,2 g Borax werden in 303,0 g carbonatfreier NaOH von 19,55% Na_2O unter möglichstem Ausschluß der Luftkohlenensäure heiß gelöst, am besten unter Darüberleiten eines indifferenten CO_2 -freien Gasstromes; die sich abkühlende Lösung wird im H_2SO_4 -Exsikkator zur Kristallisation gebracht. Die groß anfallenden und schön ausgebildeten klaren Kristalle werden kurz mit Wasser abgespült und sorgfältig mit Filtrierpapier getrocknet.

Auf diese Weise wurde stets mit Sicherheit reines 4-Hydrat erhalten. Die Ansicht der so gewonnenen Kristalle kleineren Formates gibt Abb. 2a wieder; jedoch konnten auch leicht größere von 40—50 mm Kantenlänge gezüchtet werden.

Analyse:	22,50% Na_2O	25,21% B_2O_3	52,28% H_2O
Molverhältnis	1,003	:	1
theoretisch	22,48%	25,25%	52,27%

Allerdings schließen diese aus überschüssig-alkalischer Lösung gewachsenen Kristalle stets gewisse Mengen Mutterlauge, teilweise mit kleinen Luftblasen, ein (mikroskopisch waren bisweilen „Libellen“ zu beobachten!). Die Mutterlaugenreste diffundieren allmählich nach außen, blühen aus und trüben dann die Oberfläche, eine Verwitterung vortäuschend; ja an feuchter Luft bleiben die äußeren Mutterlaugenhäute bestehen und erwecken den Anschein einer leichten Zerfließlichkeit der Kristalle. Daß das Feuchtwerden aber lediglich durch Laugeneinschlüsse verursacht wird, bestätigen Dampfdruckbestimmungen an den Systemen $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{gesättigte Lösung}$ und $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (vgl. S. 186).

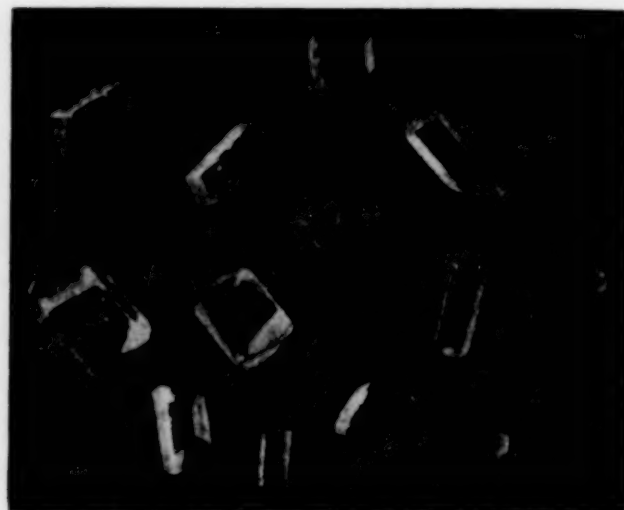
Nachdem so die Gewinnung eines reinen Tetrahydrates sichergestellt war, verfolgten wir weiter die Darstellung aus Lösungen der genauen Monoboratzusammensetzung. Hierzu wurden in tarierte Erlenmeyer mit Schliffstopfen gewisse Mengen abfiltrierter Öllauge bekannten NaOH-Gehaltes eingewogen und die hieraus berechneten äquivalenten Mengen Borsäure zugesetzt. Durch die Selbsterwärmung bei der Umsetzung verflüssigte sich der Reaktionsbrei zusehends, und durch geringes Nacherwärmen ließ sich der Kolbeninhalt vollständig zu einer viskosen Lösung verflüssigen, die beim Abkühlen und ruhigem Stehen oftmals nicht spontan kristallisierte, obschon sie, je nach der Stärke der Öllauge, einen Bruttogehalt von 4,5—4,8 Mol H_2O auf 1 NaBO_2 aufwies. Gelegentlich erstarrte die sirupöse Lösung zu einer von wenig Mutterlauge durchfeuchteten und daher schwer

¹⁾ Öllauge: eine nach S. P. L. SÖRENSEN [Biochem. Z. **21** (1909), 186] sehr stark (45—50%-ig) angesetzte Natronlauge, aus der sich nach längerem Stehen das darin unlösliche Natriumcarbonat vollständig abgesetzt hat oder sich durch eine Jenaer Glasfritte abfiltrieren läßt; vgl. auch KOLTHOFF-MENZEL, Die Maßanalyse, II. Teil, 2. Aufl. 1931, S. 80. Verlag J. Springer, Berlin.

abzutrennenden Kristallmasse von 4-Hydrat; aus einem Ansatz schied sich nach weiterem Einengen im Vakuumexsikkator über festem Ätzkali spontan Dihydrat als metastabile Phase aus, vgl. unten. Ohne weiteres aber kann man aus solchen starken Monoboratlösungen vom genauen Na : B-Verhältnis das gewünschte 4-Hydrat auskristallisieren, wenn man sie mit dem halben Gewicht Wasser verdünnt, mit wenigen Kriställchen 4-Hydrat impft und längere Zeit schüttelt. Man erhält dann das Salz als gut abfiltrierbaren Kristallschlamm, während ohne Schütteln schöne große Kristalle fest aneinander und an den Gefäßwänden anwachsen. Dieses Darstellungsverfahren II ist wohl einfacher als das oben beschriebene (I), setzt aber das Vor-



a) 1,5fach



b) 1,9fach

Abb. 2. Natriummonoborat-Tetrahydrat

handensein von Impfkriställchen voraus. Eine Auswahl so erhaltener guter Kristalle ist in Abb. 2b wiedergegeben. Bemerkenswert ist die hier vorherrschende Säulenform, während die aus überschüssig-alkalischer Lösung (Verfahren I) gewachsenen Kristalle (Abb. 2a) eine tafelförmige Tracht aufweisen.

Analysenbeispiel: 22,49% Na_2O 25,22% B_2O_3 52,30% H_2O
 Molverhältnis 1 : 0,998 : 8,002 .

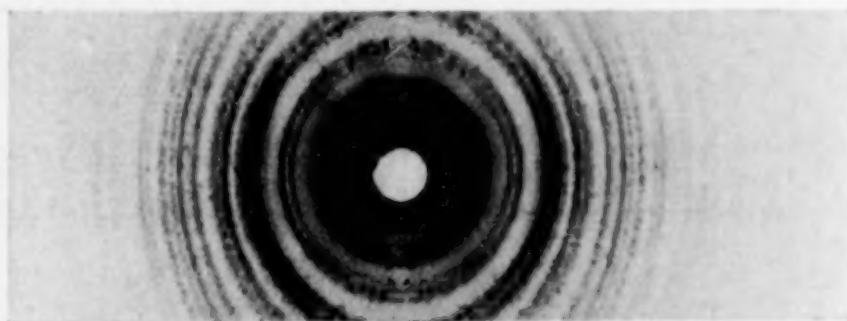
Auch die aus reiner Monoboratlösung aufgezogenen Kristalle schließen noch geringe Mengen Mutterlauge ein, die mit der Zeit nach außen wandern und die vorerst klaren Kristallflächen feucht oder blind werden lassen.

Die DEBYE-Aufnahmen¹⁾ des 4-Hydrates (photographische Wiedergabe in Abb. 3a und schematische Darstellung in Abb. 4, a und b) zeigen die Eigen-

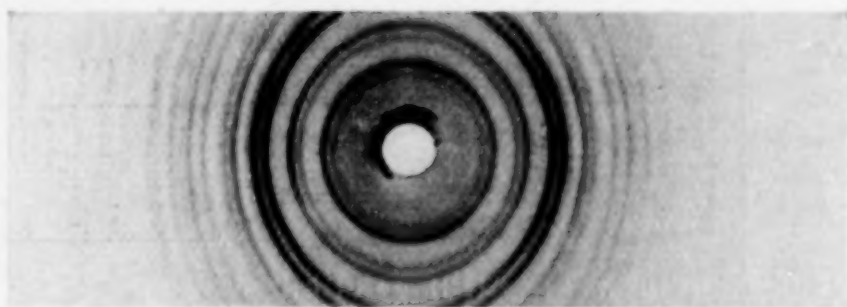
¹⁾ Cu K_α -Strahlung, LEISS-Kammer, 57 mm Durchmesser, aufgenommen im Röntgeninstitut der hiesigen Hochschule (Prof. G. WIEDMANN), wobei wir den Herren Dr. KLÖTZER u. Dr. FREYER für ihre hilfsbereite Unterstützung verbindlichen Dank schulden.

tümlichkeit, daß die Interferenzringe nicht gleichmäßig durchgezeichnet, sondern deutlich gekörnt, d. h. in Pünktchen und Flecken aufgelöst sind, wie sie sonst bei ungenügender Zerkleinerung der Substanz auftreten (Abbildung der einzelnen Kristallkörner). Die 4-Hydratproben lieferten bei sorgfältigem Zerreiben kein feinstes Pulver, sondern schmierten und buken an der Mörserwandung fest. Da der Umwandlungspunkt $4\text{-} \rightleftharpoons 2\text{-Hydrat}$ bei 54° liegt, genügt also bereits die unvermeidliche Erwärmung beim Zermörsern, um das Salz stellenweise und vorübergehend partiell zu verflüssigen, wodurch eine hinreichende Feinzerkleinerung verhindert wird. Ganz analoge Erscheinungen haben wir auch am Lithiummonoborat-8-Hydrat $\text{LiBO}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ beobachtet, das schon bei 47° inkongruent schmilzt.

Um zu einem normalen Pulverdiagramm zu gelangen, hätte man das 4-Hydrat unter starker Kühlung pulvern müssen. Wir erhielten ein hinreichend feines Pulver durch Anwässern eines gut zerriebenen Dihydrats über einem geeigneten Dampfdruckpuffersystem (vgl. unten) und damit ein einwandfreies DEBYE-Diagramm, wie Abb. 3b zeigt; vgl. auch Abb. 4, c.



a)



b)

Abb. 3. Pulverdiagramme von $\text{NaBO}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

An verschiedenen besonders reinen, unter Störung feinkörnig kristallisierten und im Wassergehalt laut Analyse formelgerechten Tetrahydratpräparaten wurde pyknometrisch (Toluol als Füllung)

die Dichte ρ_{25}^0 bestimmt zu $1,743 \pm 0,003$. Von diesem Mittelwert aus sorgfältigen Einzelmessungen weicht der von COOLE, SCHOLES und AMBERG¹⁾ angegebene — überdies der einzige bisher in der Literatur verzeichnete! — Wert 2,09 sehr stark ab. Diese Angabe kann nur auf einem Irrtum beruhen, zumal wir an $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eine Dichte von 1,909 (vgl. unten) bestimmten, das höhere Hydrat normalerweise aber eine geringere Dichte aufweist als das niedere.

b) Zur Kristallographie des Tetrahydrates

Über die Kristallographie des 4-Hydrates liegen insgesamt nur drei lückenhafte Literaturstellen vorwiegend älteren Datums vor.

¹⁾ S. S. COLE, S. R. SCHOLES, C. R. AMBERG, J. Amer. ceram. Soc. 18 (1935), 59.

H. HAHN¹⁾ (1859) spricht von monoklinen Kristallen. DITSCHNEINER²⁾ (1874) erkennt deren Zugehörigkeit zum triklinen System. Die als berechnet aufgeführten Werte der Winkel zwischen je 2 Flächen sind aber teilweise von einer Ungenauigkeit, die, wie auch GROTH³⁾ betont, den Wert der übrigen Angaben in Frage stellt und daraus eine Berechnung der Kristallelemente, die schon DITSCHNEINER nicht durch-

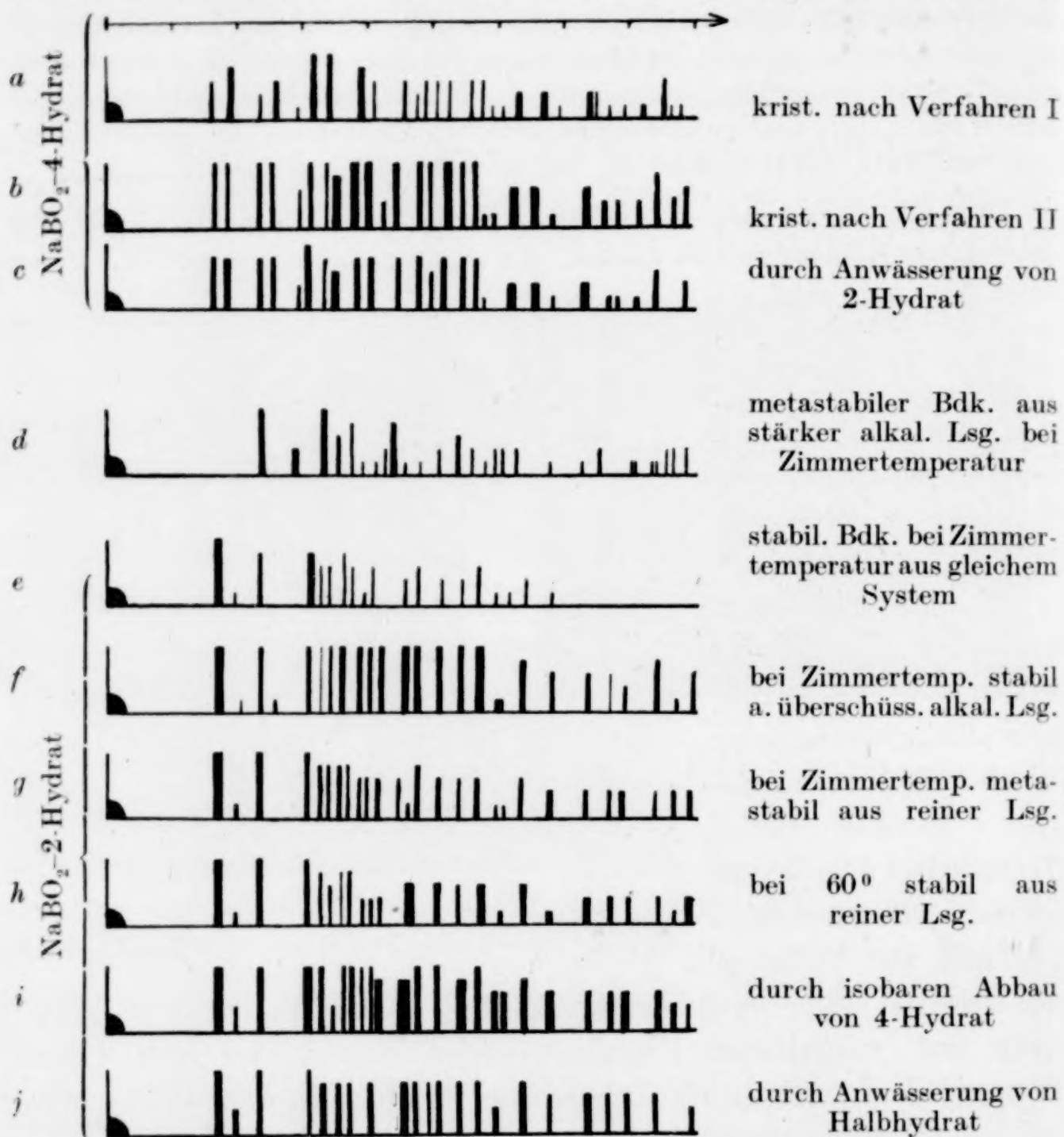


Abb. 4. Röntgendiagramme, I. Teil

geführt hat, unmöglich macht. Die jüngste Mitteilung von S. S. COLE, S. R. SCHOLLES und C. R. AMBERG⁴⁾ beschränkt sich auf kurze Notizen; das Salz soll monoklin kristallisieren; der Winkel der optischen Achsen wird als „klein“ bis „mittel“ angegeben, die drei Brechungsindices werden mit $n_\gamma = 1,481$; $n_\beta = 1,467$; $n_\alpha = 1,443$ aufgeführt.

¹⁾ H. HAHN, Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **149** (1859), 146.

²⁾ DITSCHNEINER bei R. BENEDIKT, Ber. dtsh. chem. Ges. **7** (1874), 702.

³⁾ P. GROTH, Chemische Kristallographie, Bd. II. (1908), 730.

⁴⁾ Vgl. Note 1 S. 173.

Angesichts dieses Kenntnisstandes erschien es wünschenswert, die kristallographischen Verhältnisse des $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ von Grund auf zu untersuchen. Bei den Messungen, die der eine von uns (H. SCHULZ†)

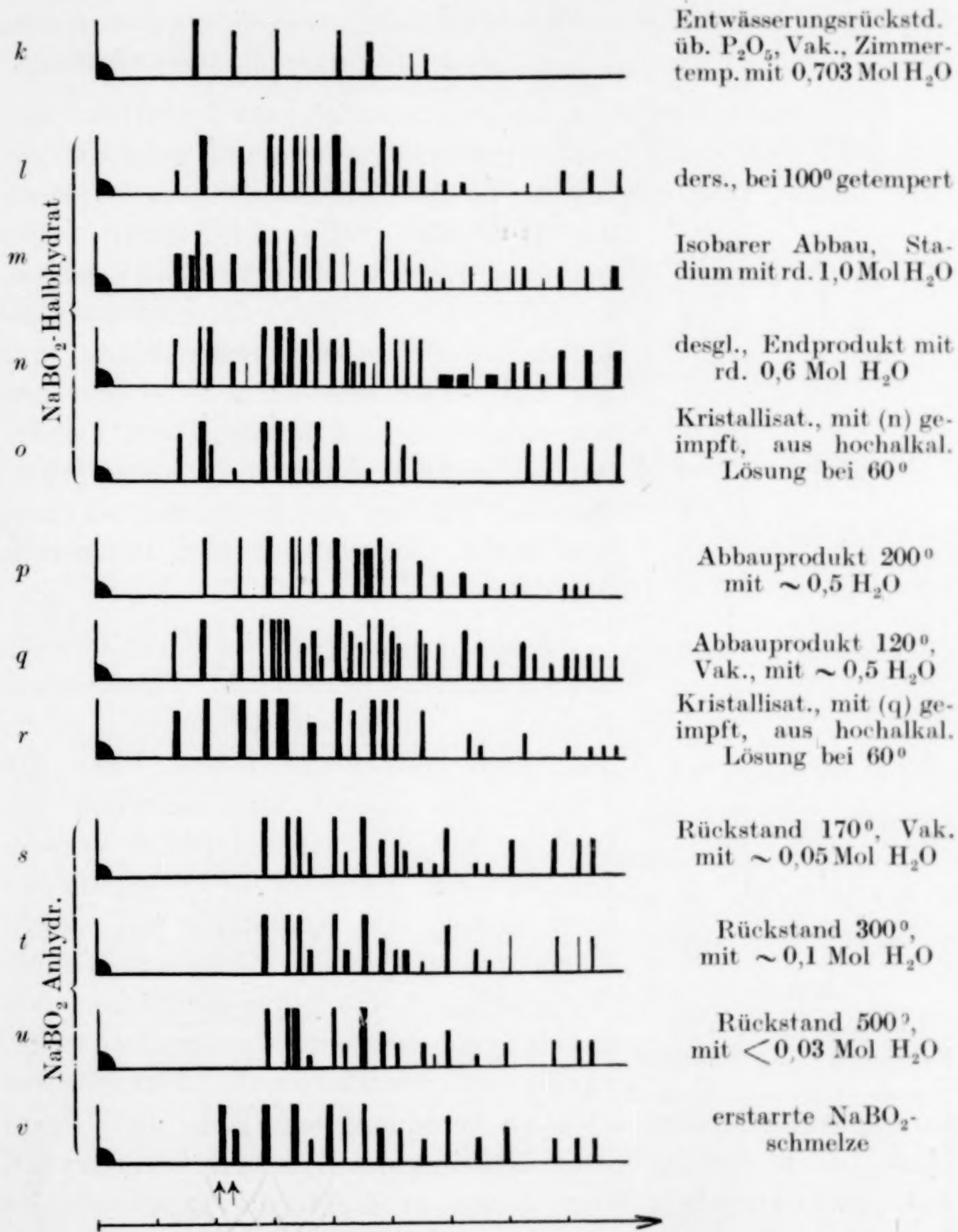


Abb. 4. Röntgendiagramme, II. Teil

selbständig im Mineralogisch-geologischen Institut der hiesigen Hochschule durchgeführt hat, durften wir uns, wie schon bei unseren Untersuchungen am Kernit, der Gastfreundschaft und hilfsbereiten Beratung seines Direktors, Herrn Prof. Dr. E. RIMANN, der unermüdlichen

Unterstützung durch Herrn Prof. Dr.-Ing. E. TRÖGER, und bei mathematischen Schwierigkeiten der Auswertung der liebenswürdigen Hilfsbereitschaft des Herrn Prof. Dr. E. NAETSCH erfreuen. Da die Ergebnisse im einzelnen anderenorts ausführlich wiedergegeben werden sollen, begnügen wir uns hier mit deren kurzer Zusammenfassung.

Zur Vermessung dienten nach vorbeschriebenem Verfahren I dargestellte Kristalle, und zwar die größeren von 1 cm und mehr Kantenlänge für das Anlegegoniometer, für das Reflexionsgoniometer jedoch

die 1—2 mm großen Individuen. Hier mußte auf rasches Arbeiten geachtet werden, da sich die Flächen durch die erwähnte Ausblühung der Mutterlaugeneinschlüsse mit der Zeit trüben und dann keine oder nur sehr verschwommene Reflexe geben. Immerhin erleichterte der ziemlich störungsfreie Bau der Flächen das Zentrieren auf dem Goniometer. Insgesamt wurden 13 Kristalle durchgemessen.

Schon das Aussehen der Kristalle weist auf das triklin System hin. Die strengere Feststellung erlaubten Lösungsfiguren, die durch ganz kurzes Überstreichen der Flächen mit Wasser und sofortiges Abtrocknen mit Fließpapier erhalten wurden. In Abb. 5 sind einige solcher Lösungsfiguren nach Gestalt und Anordnung auf einigen Flächenpaaren (jeweils Fläche und Gegenfläche) skizziert. Für keines der Flächenpaare ist eine Symmetrieebene oder Symmetrieachse zu erkennen. Somit lassen alle Lösungsfiguren

nur das triklin System zu; deren Anordnung auf Fläche und Gegenfläche spricht für das Vorhandensein eines Symmetriezentrums. Auf pyroelektrischem Wege gelang es nicht, die Symmetrie der Kristalle zu bestimmen; hingegen geht die triklin Symmetrie auch aus dem stereographischen Projektionsbild der vermessenen Flächen hervor. COLE, SHOLES und AMBERG schlossen allein aus Ätzfiguren, die angeblich eine Symmetrieebene zeigten, auf das monokline System.

Von den Kristallelementen geben wir, ohne auf die Berechnung einzugehen, hier nur die folgenden Endwerte an:

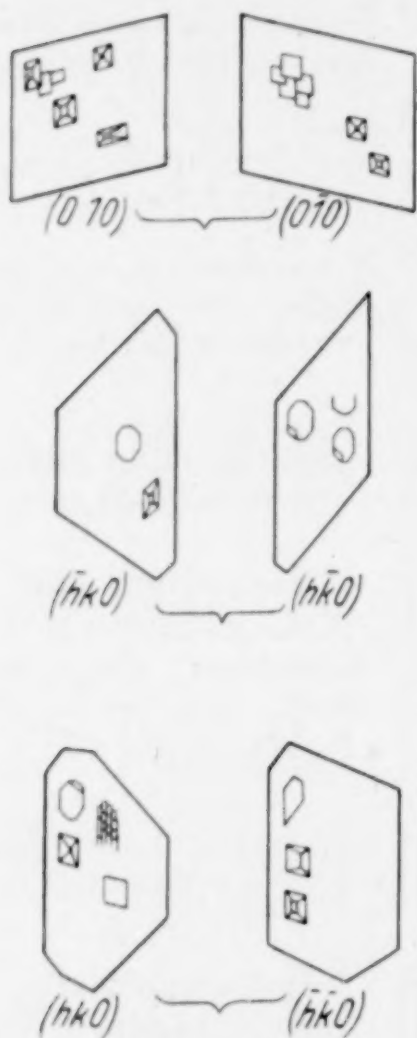


Abb. 5.

Lösungsfiguren an
 $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Kristallen

Pol der a -Achse $\varphi = 270^\circ 0'$ $\varrho = 77^\circ 53'$
 Pol der b -Achse $\varphi = 158^\circ 43'$ $\varrho = 78^\circ 52'$
 Pol der c -Achse fällt mit dem Mittelpunkt des Grundkreises zusammen
 Achsenverhältnis $a : b : c = 0,70343 : 1 : 0,53698$ nach Fläche $(\bar{1} 1 1)$ berechnet.
 Achsenwinkel $\alpha = 101^\circ 9'$, $\beta = 102^\circ 7'$, $\gamma = 107^\circ 55'$.

Flächen und Formen:

Nachdem durch die Lösungsfiguren das Vorliegen eines Symmetrie-zentrums wahrscheinlich gemacht ist, kristallisiert das Vierhydrat in der pinakoidalen Klasse des triklinen Systems, und alle Formen sind Pinakoide. Die an den 13 untersuchten Kristallen auftretenden Formen sind unter Angabe ihrer Häufigkeit in Tabelle 1 zusammengestellt; demnach sind $b \{0 1 0\}$, $c \{0 0 1\}$, $d \{0 2 1\}$, $e \{0 \bar{2} 1\}$, $i \{1 1 0\}$, $k \{1 \bar{1} 0\}$, $m \{\bar{1} 1 1\}$, $n \{\bar{1} \bar{1} 1\}$ die meist vertretenen Flächen. Abb. 6 zeigt einen typischen Monoboratkristall der tafeligen Tracht unter Bezeichnung der Flächen.

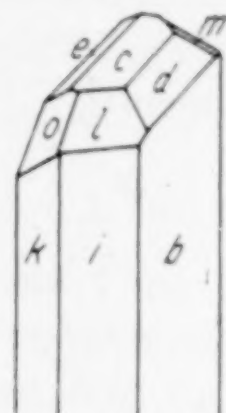


Abb. 6. Mono-
borat - Tetra-
hydratkristall,
schematisch;
Flächenbe-
zeichnung ent-
spr. Tab. 1

Als Auflageflächen beim Wachstum der Kristalle dienten vorwiegend $(0 1 0)$ und $(0 \bar{1} 0)$, seltener $(\bar{1} 1 1)$ und $(\bar{1} \bar{1} 1)$. Die genannten Mutterlageneinschlüsse in den Kristallen verliefen immer parallel zu den Hauptkanten des zweiten Pinakoids $\{0 1 0\}$. Die ausblühende Mutterlauge trübte bald die Flächen, nur auf den Pinakoiden $\{0 2 1\}$, $\{\bar{1} 1 1\}$, $\{\bar{1} \bar{1} 1\}$ und $\{1 \bar{3} 1\}$ war das Ausblühen stark verzögert und trat ungleich viel später, unter Umständen erst nach einigen Tagen ein; anscheinend ist die Wanderung der Mutterlauge in Richtung auf diese Flächen gittermäßig behindert.

Tabelle 1. Statistik der Flächen des Tetrahydrates

Be- zeichnung	Formen	Unter 13 unters. Krist. vertreten	Be- zeichnung	Formen	Unter 13 unters. Krist. vertreten
a	1 0 0	1 mal	m	$\bar{1} 1 1$	7 mal
b	0 1 0	13	n	$\bar{1} \bar{1} 1$	7
c	0 0 1	9	o	1 $\bar{3}$ 1	3
d	0 2 1	11	p	7. $\bar{1} 0$. 10	1
e	0 $\bar{2}$ 1	12	q	5 $\bar{7}$ 7	1
f	0 7 8	2	r	3. $\bar{1} 4$. 14	1
g	$\bar{4}$ 0 3	4	s	3. 3. 14	1
h	8. 0. 13	3	t	$\bar{3}$. 14. 14	2
i	1 1 0	12	u	$\bar{4}$ $\bar{6}$ 4	4
k	1 $\bar{1}$ 0	13	v	$\bar{7}$ 3 3	1
l	1 1 1	2	w	$\bar{1} 5$. 7. 4	1

Von den physikalischen Eigenschaften des Vierhydrates wurde die Härte zwischen 2 und 3 der Mohs'schen Skala ermittelt. Die optischen Daten konnten nur näherungsweise bestimmt werden. Die Lichtbrechung liegt etwas höher als die des Glycerins ($n = 1,45$) und etwas niedriger als die des Cajeputöls ($n = 1,468$), wonach vorläufig eine mittlere Lichtbrechung von $\sim 1,465$ angegeben werden mag. Optischer Achsenwinkel $2V$: etwa 80° . Dispersion der optischen Achsen für die 1. Mittellinie (spitze Bisectrix): $\rho < \nu$. Optischer Charakter: positiv, entgegen der Angabe von COLE, SHOLES und AMBERG¹⁾.

c) Zur Löslichkeitspolytherme des Natriummonoborates

Die Löslichkeitspolytherme des Monoborates zwischen 0 und 100° weist entsprechend den Stabilitätsgebieten der Bodenkörper $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zwei Äste auf; Übergangspunkt 54° nach Feststellung von W. C. BLASDALE und C. M. SLANSKY²⁾. Da die Löslichkeitsbestimmungen beider amerikanischen Forscher sehr sorgfältig und zuverlässig erscheinen — ihre Löslichkeitswerte im System $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--H}_2\text{O}$ stehen in gutem Einklang mit unseren anderenorts mitgeteilten Messungen³⁾ —, wurde von erneuten Bestimmungen am Monoborat abgesehen, vielmehr interessierte der im Diagramm der genannten Autoren noch ausstehende Kurvenast zwischen Eispunkt und Kryohydratpunkt (d. h. mit Eis als Bodenkörper), dessen Anfangsstück mit den kryoskopischen Messungen des einen von uns (H. M.) an Monoboratlösungen bis etwa 0,35 m vor 16 Jahren festgelegt worden ist⁴⁾. Nunmehr sind diese Messungen unter Beibehaltung der seinerzeit beschriebenen Arbeitsweise⁵⁾, die sich auch jetzt wieder bewährte, bis an den Kryohydratpunkt erweitert worden; die neuen Werte fügen sich bestens in die früheren ein bzw. schließen sich an diese an. Tabelle 2 führt in Spalte 1 die gemessenen Gleichgewichtstemperaturen, korrigiert nach Kaliberfehler und herausragendem Faden, in den Spalten 2 und 3 die Analysen der bei diesen Temperaturen mit Eis im Gleichgewicht stehenden Lösungen nach Prozentgehalt NaBO_2 und nach Mol NaBO_2 auf 1000 g H_2O auf. Der Kryo-

¹⁾ Vgl. Note 1, S. 173.

²⁾ W. C. BLASDALE u. C. M. SLANSKY, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939), 917.

³⁾ H. MENZEL u. H. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 181.

⁴⁾ H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **164** (1927), 37.

⁵⁾ H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **164** (1927), 9f., 31f.

Tabelle 2
Gleichgewichtstemperaturen Eis-Monoboratlösung

$^{\circ}\text{C}$	$\% \text{ NaBO}_2$	$\frac{\text{mol. NaBO}_2}{1000 \text{ g H}_2\text{O}}$	$^{\circ}\text{C}$	$\% \text{ NaBO}_2$	$\frac{\text{mol. NaBO}_2}{1000 \text{ g H}_2\text{O}}$
- 0,511	1,011	0,1551	- 4,084	9,511	1,597
- 0,850	1,731	0,2676	- 4,632	10,74	1,828
- 1,286	2,695	0,4208	- 4,822	11,15	1,906
- 2,148	4,853	0,7749	- 5,233	12,02	2,097
- 2,532	5,732	0,9238	- 5,524	12,61	2,192
- 3,174	7,317	1,199	- 5,724	13,01	2,272

Kryohydratpunkt: - 5,768 $^{\circ}$; 13,10 $\%$, 2,289 m/1000 g H_2O (extrap.)

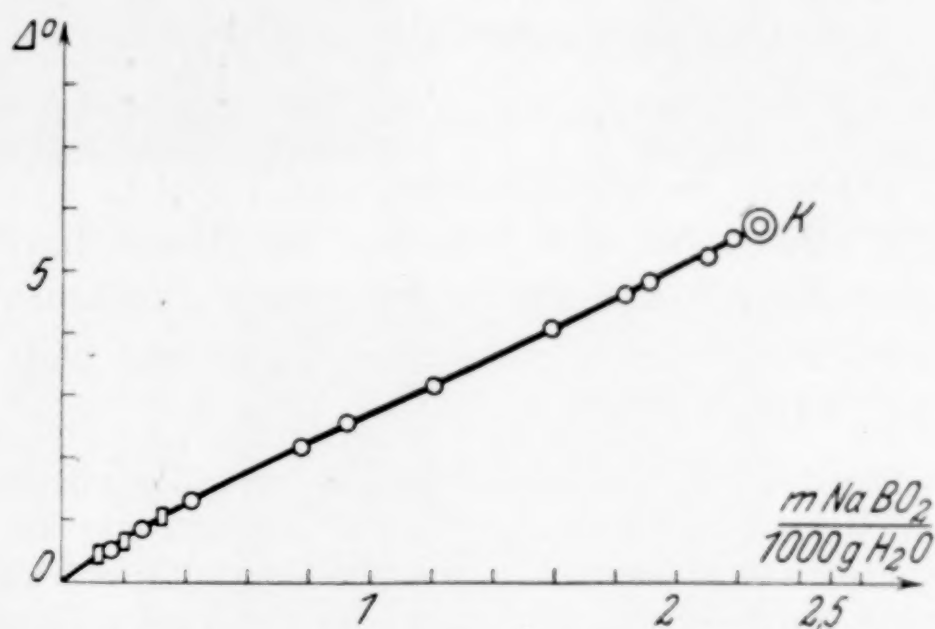


Abb. 7. Gefrierpunktsdepressionen von NaBO_2 -Lösungen in Abhängigkeit ihrer Molarität je 1000 g H_2O

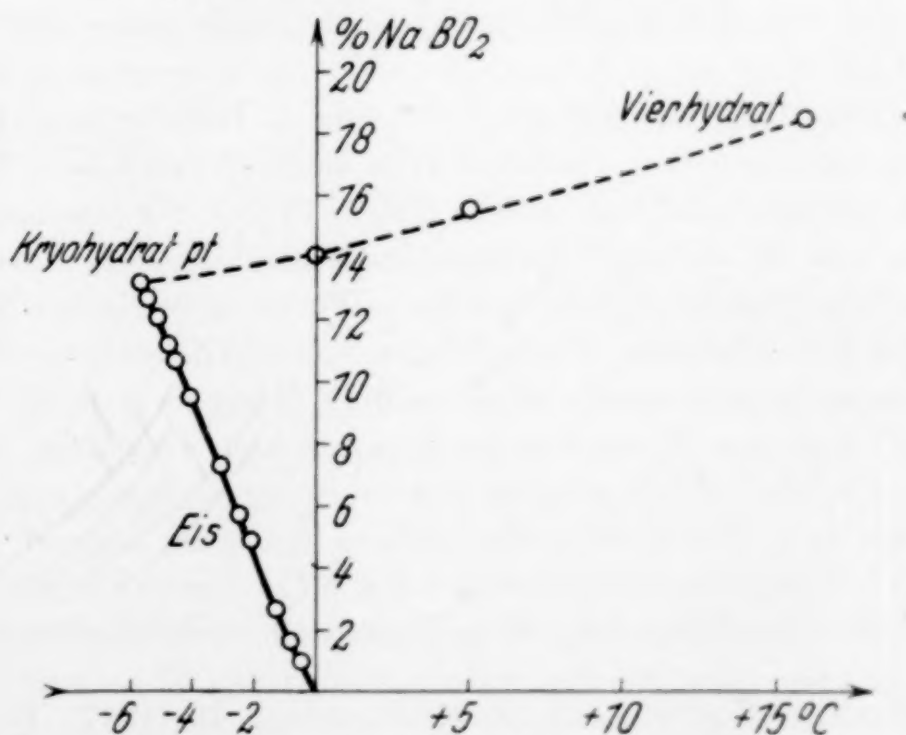


Abb. 8. Ausschnitt aus der Löslichkeitspolytherme des Systems $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$

hydratpunkt ergab sich sowohl an gesonderten Versuchen wie im Zuge dieser Versuchsreihe zu $-5,77^{\circ}$, die Konzentration der Lösung im Kryohydratpunkt durch Extrapolation aus den bis dicht heran verfolgten Wertepaaren Δt /Konzentration zu $13,10\%$. In Abb. 7 sind die Gefrierpunktsdepressionen in Abhängigkeit von den Molartitäten (je 1000 g H_2O) aufgetragen, einige Werte von 1927 sind mit \square eingefügt; in Abb. 8 ist in die Löslichkeitspolytherme das neue Kurvenstück mit Eis als Bodenkörper eingezeichnet und der anschließende 4-Hydratast durch wenige Punkte nach BLASDALE und SLANSKY angedeutet.

II. Das Natriummonoborat-Dihydrat

a) Die Darstellung des Dihydrates

1. Als stabile Kristallisation aus Lösung bei Zimmertemperatur. Hier tritt das 2-Hydrat im Dreistoffsystem nach DUKELSKI als stabiler Bodenkörper unter stärker alkalischen Lösungen mit einem ziemlich ausgedehnten Existenzgebiet auf (vgl. Zustandsdiagramm 30° , Abb. 1, S. 170).

Um erst einmal das Hydrat zu fassen und sein Pulverdiagramm zu Vergleichszwecken zu gewinnen, wurde ein Ansatz von der einem Punkt des Stabilitätsfeldes entsprechenden Zusammensetzung aus Öllauge und Vierhydrat bei 60° in Lösung gebracht und sodann im 30° -Thermostaten 8 Tage geschüttelt. Dabei schieden sich wohlausgebildete Kristalle, Prismen mit dachförmigen Endflächen ab. Zur Röntgenaufnahme empfahl sich, von der Abtrennung des Bodenkörpers in der stark alkalischen Mutterlauge abzusehen, vielmehr nach dem von H. MENZEL und E. v. SAHR¹⁾ beschriebenen Verfahren den innerhalb seiner Mutterlauge feinst zerriebenen Kristallschlamm in Markröhrchen einzufüllen und in Gegenwart der schützenden Mutterlauge zur Aufnahme zu bringen. Diese primäre Kristallisation lieferte ein von weiteren Dihydratpräparaten völlig abweichendes Interferenzbild (Abb. 4, d). Auffälligerweise löste sich in einigen Proben der Suspension beim Zerreiben in der von H. MENZEL²⁾ beschriebenen geschlossenen Mörservorrichtung plötzlich eine nachträgliche Kristallisation in Form feiner flacher Nadelchen und langgestreckter Täfelchen aus, die das vorerst noch fließende Gemenge in einen steifen Brei verwandelte, welche Umwandlung übrigens auch in den Schüttelflaschen nach weiterem Verweilen im Thermostaten einsetzte. Proben dieser nachträglichen Kristallisation erwiesen sich im Röntgendiagramm als das gesuchte Dihydrat, Abb. 4, e. Die primäre Abscheidung von ganz anderer Struktur muß eine bei höherer Temperatur gebildete und bei 30° metastabil verbliebene Kristallphase sein, deren Zusammensetzung mangels näherer Untersuchung noch offen

¹⁾ H. MENZEL u. E. v. SAHR, Z. Elektrochem. **43** (1937), 107.

²⁾ H. MENZEL, H. SCHULZ u. H. DECKERT, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 55.

bleibt; es kann sich um den von U. SBORGI¹⁾ festgestellten, oberhalb 32° stabilen Bodenkörper $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($=\text{Na}_2\text{HBO}_3$), nicht aber — laut Vergleich der Röntgenbilder — um die oberhalb 40° auftretende Phase $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($=\text{NaBO}_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) handeln.

Zur Darstellung in größerem Maßstabe und zur Isolierung des Dihydrates wählten wir aus seinem Stabilitätsfeld im 30° -Zustands-



a) 1,7-fach



b) 1,9-fach



c) 5-fach vergr.

Abb. 9. $\text{NaBO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, unter Mutterlauge zwischen gekreuzten Polarisationsfiltern aufgenommen

diagramm (vgl. Abb. 1) den Punkt Z und setzten das diesem entsprechende System aus 21,1 Teilen einer Öllauge mit 34,43% Na_2O , 10,6 Teilen $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und 3,2 Teilen Wasser zusammen. Aus der auf etwa 100° erwärmten klaren Lösung kristallisierte im Abkühlungsgefälle, meist schon ohne Impfen, ein Bodenkörper in nadel- und blättchenförmiger Gestalt aus. Durch weitere kleine Wasserzusätze vor der Kristallisation ließ sich der relative Anteil der Mutterlauge erhöhen. Die Ansicht solcher schönen Kristalle gibt Abb. 9 wieder.

¹⁾ U. SBORGI, Gazz. chim. ital. **60** (1930), 468; **62** (1932), 3.

Zur photographischen Aufnahme konnten die dünnen, leicht zerbrechlichen Gebilde keineswegs aus der Lösung herausgehoben und abgetrocknet, vielmehr mußten sie in geeigneten Küvetten (Objektträger mit aufgekittetem Glasring) inmitten ihrer Mutterlauge aufgenommen werden. Wegen zu geringer Brechungseffekte gelang dies nicht in auffallendem oder durchfallendem gewöhnlichen Licht, um so besser mit polarisiertem Licht. Die Küvetten wurden zwischen zwei gekreuzten Polarisationsfiltern (Herapatitfolie als Polarisator und ZEISS-Herotar als Analysator) gehalten und in ihrer Ebene in die zur Abbildung der Kristalle günstigste Stellung gedreht. Herrn Prof. Dr. FRIESER (Wissenschaftl. Photograph. Inst. der Techn. Hochsch. Dresden) danken wir verbindlich für die freundliche Ausleihung des erforderlichen Geräts.

Die kristallographischen Merkmale des Dihydrats werden in einem folgenden Abschnitt behandelt.

Das Röntgenbild (Abb. 4, f), wiederum am Kristallmehl unter Mutterlauge aufgenommen, weist dieses eindeutig als 2-Hydrat aus.

Bei der Isolierung durften die auf der Fritte unter CO_2 -Schutz abgesaugten Kristalle keineswegs zur Entfernung der Mutterlauge-reste mit Wasser abgedeckt werden. Dann trat unweigerlich unter sofortiger Erstarrung des Nutscheninhaltes die Umwandlung ins 4-Hydrat ein. Vielmehr mußten wir uns auf schärfstes Absaugen und anschließendes starkes Abpressen zwischen Filterpapier und Tonplatten beschränken, dabei wurden allerdings die wohlgestalteten Kristalle unweigerlich stark zertrümmert, während die letzten anhaftenden Reste der alkalischen Lösung aber nicht völlig entfernt wurden, wie die folgenden Analysen zweier über zerfließendem KOH im Vakuumexsikkator nachgetrockneter Präparate zeigen:

	% Na_2O	% B_2O_3	% H_2O
Ansatz mit obengenanntem Wasserzusatz	31,01	32,52	36,47
Molverhältnis	1,071	:	1 : 4,335
Ansatz mit größerem Wasserzusatz . .	30,64	32,71	36,65
Molverhältnis	1,052	:	1 : 4,331
Theorie $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,44	34,19	35,38
Molverhältnis	1	:	1 : 4

Zu weiteren röntgenographischen Untersuchungen am 2-Hydrat wurden gutausgebildete Einkristalle gebraucht. Hierbei erwiesen sich die obenbeschriebenen, aus frischer Lösung gewonnenen als viel zu dünn und zerbrechlich. Nach etlichen Bemühungen gelang es, auch wohlgestaltete kompaktere Kristalle zu züchten. Hierzu wurden die obengenannten, mit Wasserzusatz versehenen — eventuell unter Impfung — auskristallisierten Ansätze durch ganz vorsichtiges Erwärmen eben wieder in Lösung gebracht, so daß mit dem Verbleib von Kristallkeimen zu rechnen war, und anschließend an einem ruhigen Ort konstanter Tem-

peratur der spontanen Kristallisation überlassen. Am Boden des Schliffgefäßes wuchsen allmählich größere, vor allem dickere Einzelkristalle an, die sich bequem und ohne Verletzung herausheben ließen. Je öfter am gleichen Ansatz die Prozedur des Wiederauflöses und Kristallisierens wiederholt wurde, wobei der unvermeidliche CO_2 -Zutritt aus der Luft die Lösung zunehmend durch Carbonat verunreinigen mußte, um so schönere Einkristalle bildeten sich aus, offenbar auch hier ein typischer Einfluß der Lösungsgenossen auf die Kristalltracht! Da die Kristalle nicht gewaschen, sondern nur durch Abtupfen mit Zellstoffwatte von der anhängenden Mutterlauge befreit werden durften, blieben ihre Flächen nicht blank, sondern erschienen matt und getrübt. Beim Stehen an der Luft verwittern und zerbröckeln sie zusehends unter Wasserdampfbindung; daher mußten sie bei den Drehkristallaufnahmen durch einen Lacküberzug (Zaponlack) geschützt werden.

2. Als metastabile Kristallisation aus reiner Lösung bei Zimmertemperatur:

Diese Darstellung gelang uns nur einmal als reiner Zufallstreffer. Ein Ansatz aus 78,18 g einer Öllauge mit 46,15% NaOH , 55,76 g H_3BO_3 und 100 g H_2O (Molverhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 1$) wurde im Vakuumexsikkator über KOH stark eingengt bis zur spontanen Kristallisation, die nach weiterem Fortschreiten unter CO_2 -Schutz scharf abgesaugt und auf Tontellern getrocknet wurde.

Analyse:	% Na_2O	% B_2O_3	% H_2O
	30,29	33,88	35,83
Molverhältnis	1	: 0,996	: 4,071.

Es liegt also nahezu reines Dihydrat vor. Das Röntgendiagramm gibt Abb. 4, g wieder.

Die gleiche Darstellung wurde mehrfach wiederholt, zum Teil unter Impfung, aber stets gesellte sich nach anfänglicher Ausscheidung des Dihydrates nachträglich aus der Mutterlauge noch 4-Hydrat hinzu, so daß das Endprodukt schwankende, zwischen 2 und 4 Mol streuende Wassergehalte aufwies.

3. Als stabile Kristallisation aus reiner Lösung bei höherer Temperatur:

Nach W. C. BLASDALE u. C. M. SLANSKY (S. 178) liegt der Umwandlungspunkt beider Hydrate bei 54° und beträgt die Löslichkeit von $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei 60° 39,0% NaBO_2 anhydr., während reines Tetrahydrat 47,73% anhydr. Salz enthält. Daher wurden Portionen des Tetrahydrates in Ampullen aus Jenaer Glas im Thermostaten bei 70° partiell eingeschmolzen¹⁾ und anschließend langsam auf 60° heruntergekühlt, woselbst sie dann noch etliche Tage geschüttelt wurden. Damit war alles 4-Hydrat nach 2-Hydrat umgewandelt, und

¹⁾ Ein höheres Erhitzen bis zur völligen Verflüssigung empfiehlt sich nicht, da sich die hochviskosen Schmelzen dann beim Abkühlen hartnäckig einer spontanen Kristallisation widersetzen und nach Öffnen der Gefäße geimpft werden müßten.

dieses konnte auf einer mit Heizmantel (60°) umgebenen Jenaer Fritte abgesaugt, abgepreßt und im Vakuumexsikkator über zerfließendem Ätzkali nachgetrocknet werden. Auch hierbei wurden die vorerst gut entwickelten Kristallnadeln und -blättchen weitgehend zerbrochen.

Analyse: 64,73% NaBO_2 35,27% H_2O
 Molverhältnis 1 : 1,991

Röntgenbild: Abb. 4, h.

2-Hydratpräparate dieser Darstellungsart sind wohl die reinsten und formelentsprechendsten, die wir gewonnen haben. An ihnen wurde pyknometrisch die Dichte des Dihydrates bestimmt: Mittelwert $\rho_{25}^0 = 1,909 \pm 0,006$.

4. Durch Abbau von 4-Hydrat gegen den Dampfraum: Endlich läßt sich 2-Hydrat in reiner Form durch isotherme Entwässerung des 4-Hydrates über geeigneten Trockenmitteln, etwa stärkerer Schwefelsäure (2 Teile H_2SO_4 , 1 Teil H_2O ; über konzentrierter H_2SO_4 geht die Entwässerung über das Dihydrat hinaus!) oder durch Abbau im Tensimeter unter Verfolgung der zeitlichen Wasserabgabe bzw. des Dampfdruckverlaufes darstellen; vgl. Abb. 4, i. Näheres über die Dampfdruckgleichgewichte und Zersetzungsvorgänge wird in einem folgenden Kapitel mitgeteilt.

5. Durch Anwässerung des Halbhydrates aus dem Dampfraum: Das durch Abbau von 2-Hydrat im Tensimeter erhaltene Halbhydrat (vgl. unten) wurde über dem Dampfdruckpuffersystem $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} +$ gesättigte Lösung ($p_{20}^0 = 5,6$ mm, entsprechend 32% relativer Sättigung) bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator angewässert. Nach Lage der Dampfdruckgleichgewichte schloß die Wahl der vorgelegten Tension eine weitergehende Hydratisierung zu 4-Hydrat aus. Nach einer Zeit von 2 Monaten war die Gewichtszunahme bei einem Bruttowassergehalt von 2 Mol zum Stillstand gekommen; das Reaktionsprodukt wies sich im Gitterdiagramm eindeutig als 2-Hydrat aus (vgl. Abb. 4, j).

b) Zur Kristallographie des Dihydrates

Herr Dr. W. SCHEIDHAUER, Mineralog.-Geolog. Inst. der Techn. Hochschule Dresden, hatte die Freundlichkeit, die von uns dargestellten 2-Hydratkristalle einer ersten orientierenden Betrachtung zu unterziehen, und hat hierbei folgendes festgestellt:

„Ein Teil der meist verzwilligten Kristalle ähnelt in Tracht und Habitus den bekannten Schwalbenschwanzzwillingen des Gipses, andere einfache Individuen erinnern an unverzwilligte Phillipsitkristalle, an denen nur die Flächen (1 1 0), (0 1 0) und (0 0 1) vorhanden sind. Aus bloßer Analogie zu dem monoklinen Gips und Phillipsit auch in unserem Falle auf monoklinen Bau zu schließen, ist nicht berechtigt. Für Messungen mit dem zweikreisigen Anlegegoniometer sind die Flächen zu klein, für das Reflexionsgoniometer zu rau und matt. Da auch auf

mikroskopisch-optischem Wege der Versuch, das Kristallsystem zu bestimmen, erfolglos war, muß die Frage offenbleiben, ob die Kristalle tatsächlich monoklin sind oder nicht vielleicht triklin. Infolgedessen ist es auch vorerst nicht möglich, die Kristalle richtig aufzustellen und die beobachteten Flächen zu indizieren. Eine mittlere Lichtbrechung wurde bestimmt mit $n_D = 1,469$, der Charakter der Doppelbrechung ist zweiachsig-negativ, der Winkel der optischen Achsen konnte in 2 Fällen annähernd bestimmt werden: 1. $2V_{\text{ap}} = 58^\circ$; 2. $2V_{\text{ap}} = 62^\circ$. Mittel: $2V_{\text{ap}} = 60^\circ$.

Um auf anderem Wege Auskunft über Kristallsystem und Kristallelemente des 2-Hydrates zu erhalten, haben wir, in dankenswerter Weise angeregt und beraten durch Herrn Doz. Dr.-Ing. F. FEHÉR und unter unermüdlich hilfsbereiter Unterstützung durch Herrn Dr. FREYER die röntgenographische Untersuchung an Einkristallen (Schichtlinien- und Goniometeraufnahmen) in Angriff genommen. Ihre bisherigen Ergebnisse sollen unter Vorbehalt wiedergegeben werden.

Wurde bei Aufstellung der Kristalle in zunächst willkürlichem Anhalt an äußerlich ähnlich erscheinende Kristalle des monoklinen Systems als c -Achse ihre Längserstreckung und als b -Achse die Richtung ihres kleinsten Durchmessers angenommen, so ergaben die Drehkristallaufnahmen um $[1\ 0\ 0]$, $[0\ 1\ 0]$ und $[0\ 0\ 1]$ als Identitätsperioden und damit als Kantenlängen der Elementarzelle unter Berücksichtigung von drei oder mehr Schichtlinien die Mittelwerte

$$\begin{aligned}a_0 &= 5,86 \pm 0,02 \text{ \AA} \\b_0 &= 10,51 \pm 0,04 \text{ \AA} \\c_0 &= 6,75 \pm 0,02 \text{ \AA},\end{aligned}$$

daraus folgt das Achsenverhältnis $a_0 : b_0 : c_0 = 0,5573 : 1 : 0,6421$.

Goniometeraufnahmen unter Ausblendung der Äquatorschichtlinie und Drehung des Kristalls um die gleichen drei Achsen, ausgewertet über das reziproke Gitter, lieferten die Achsenwinkel

$$\begin{aligned}\alpha &= 91,0 \pm 0,5^\circ \\ \beta &= 57 \pm 1^\circ \\ \gamma &= 91,5 \pm 0,5^\circ.\end{aligned}$$

Durch Kombination der Größen a_0 und c_0 aus den Schichtlinien-aufnahmen mit zugeordneten $1/d$ -Werten aus den Goniometeraufnahmen konnte der Wert des Winkels β innerhalb vorgenannter Fehlergrenzen bestätigt werden.

Nach diesen vorläufigen Befunden kristallisiert $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im triklinen System, allerdings angesichts der von 90° wenig abweichenden Winkel α und γ in starker Annäherung an das monokline System, woraus auch die Uneindeutigkeit der oben mitgeteilten orientierenden kristallographischen Beurteilung verständlich wird.

Auf Grund dieser röntgenographischen Feststellungen wären die an den Kristallen beobachteten Hauptflächen als $\{010\}$ (vorherrschende Form, nach der die Kristalle tafelig ausgebildet sind), ferner als $\{100\}$ und $\{0kl\}$ (beide schmal entwickelt) sowie als $\{001\}$ (seltener vorkommend) zu indizieren.

Endlich konnte aus den Kantenlängen a_0, b_0, c_0 und den Achsenwinkeln α, β ($= 57^\circ$ gesetzt), γ das Volumen der Elementarzelle zu 349 \AA^3 und über die Dichte $\rho_{25} = 1,909$ die in ihr enthaltene Anzahl Moleküle, d. h. Formeleinheiten $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, zu $3,94 \approx 4$ berechnet werden.

III. Die Dampfdruckgleichgewichte im System $\text{NaBO}_2\text{—H}_2\text{O}$

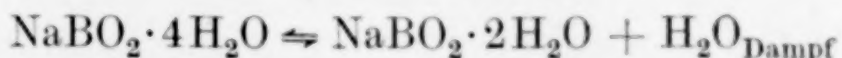
a) Dampfdrucke gesättigter Lösungen des Tetrahydrats. Im Hinblick auf die oben berührte Frage nach der Zerfließlichkeit bzw. Verwitterungsneigung des Tetrahydrats interessierten zunächst die Dampfdrucke seiner gesättigten Lösungen im Zimmertemperaturgebiet. Die Messungen wurden, wie alle folgenden, im HÜTTIG'schen Tensieudiometer in der bei unseren Arbeiten entwickelten Gestalt vorgenommen. Reichlich im Reaktionsgefäß vorhandener, von wenig Mutterlauge durchtränkter feinsten Kristallschlamm sowie hinreichende Expositionszeiten sorgten nach jedem Temperaturwechsel für vollständige Erreichung der Sättigungs- wie der Dampfdruckgleichgewichte, die überdies noch verschiedentlich durch Einstellung von oben und von unten her nachgeprüft wurden. Die Raumtemperatur wurde während der Messungen $5\text{—}6^\circ$ über der des Thermostaten gehalten, um einer Kondensation an den Innenwänden des Tensimeters vorzubeugen.

Tabelle 3. Dampfdrucke gesättigter $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Lösung + Bodenkörper

$t^\circ \text{C}$	14,4	15,8	17,0	18,8	20,1	21,7	23,9
p mm	11,1	12,2	13,0	14,8	15,9	17,3	19,8
Relative Sättigung. .	90%	86%	90%	91%	91%	89%	89%

In Abb. 10 (S. 188) sind die p - t -Werte (Tabelle 3) als Kurve eingezeichnet, außerdem die Dampfdruckkurve des Wassers, die p - t -Kurven der Dampfdruckpuffersysteme $\text{NaCl} + \text{Saccharose} + \text{ges. Lösung}$ und

$\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + ges. Lösung [beide nach früheren Messungen¹⁾] und endlich die p - t -Kurve des Abbauvorgangs



(vgl. S. 189, Tabelle 4).

Aus der Lage der Kurven geht hervor, daß die Dampfdrucke gesättigter 4-Hydratlösung gegenüber reinem Wasser nur wenig erniedrigt sind (durchschnittlich 90% relative Sättigung), daß also 4-Hydrat nicht „leichtzerfließlich“ im üblichen Sinne ist. Das beobachtete Feuchtwerden (S. 171) vorerst trockener Kristalle rührt vielmehr von herausdiffundierenden Mutterlaugeneinschlüssen her. Andererseits lassen die p - t -Werte des Zersetzungs Vorganges (im Durchschnitt 40% Sättigungsgrad) erkennen, daß $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ gegenüber einer Atmosphäre mittlerer Feuchtigkeit keineswegs zum Verwittern neigt; das Trübwerden der Kristallflächen bei der Aufbewahrung wird durch Eindunstung und Ausblühen der genannten Mutterlaugenreste hervorgerufen.

Schließlich ist der Abb. 10 zu entnehmen, daß zwischen 15 und 30° die p - t -Kurven beider Dampfdruckpuffersysteme in merklichem Abstand sowohl von den Zersetzungsdrücken festen 4-Hydrats wie von den Dampfdrücken seiner gesättigten Lösung verlaufen, somit beide zum Einregulieren von 4-Hydratpräparaten auf ihren formelgerechten Wassergehalt geeignet wären, was in präparativer Hinsicht gelegentlich von Nutzen sein könnte. Als Ur titersubstanz zum Einstellen von Säuren in der Maßanalyse dürfte $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ angesichts der großen Vorzüge des Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) kaum in Frage kommen, wohl aber als Material zur Herstellung von Puffergemischen, etwa in Erweiterung der vielgebräuchlichen Pufferskala $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ nach der alkalischen Seite (p_{H} von 0,1 m $\text{NaBO}_2 \sim 11$).

b) Der Abbauvorgang $\text{NaBO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_{\text{D}}$ verläuft im Tensimeter in modellmäßig einfacher Weise zwischen beiden kristallinen Phasen, d. h. bei gegebener Temperatur in allen Stadien unter praktisch gleichbleibendem Druck, ohne daß gegen Ende der Zersetzung irgendwelche verwaschenen Übergänge auf zusätzliche Erscheinungen (z. B. Auftreten fester Lösungen oder anderes) hindeuten. Vielmehr biegt erst, wenn im Bodenkörper der Bruttowassergehalt auf 2 Mol gesunken ist, die 10-mm-Isobare in scharfem Knick waagerecht aus (vgl. Abb. 11). Die 10-mm-Temperatur beträgt an reinstem, aus reiner Lösung kristallisiertem Tetrahydrat 24,8° C; an anderen, aus überschüssig alkalischer Lösung ge-

¹⁾ Vgl. H. MENZEL u. Mitarb., Z. Elektrochem. **38** (1932) 292; Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 11.

wonnenen Präparaten liegt sie etwas höher (z. B. gemessen 26,0 bzw. 27,1° C), ohne daß dabei aber der sonstige Charakter der Abbauisobare verändert ist.

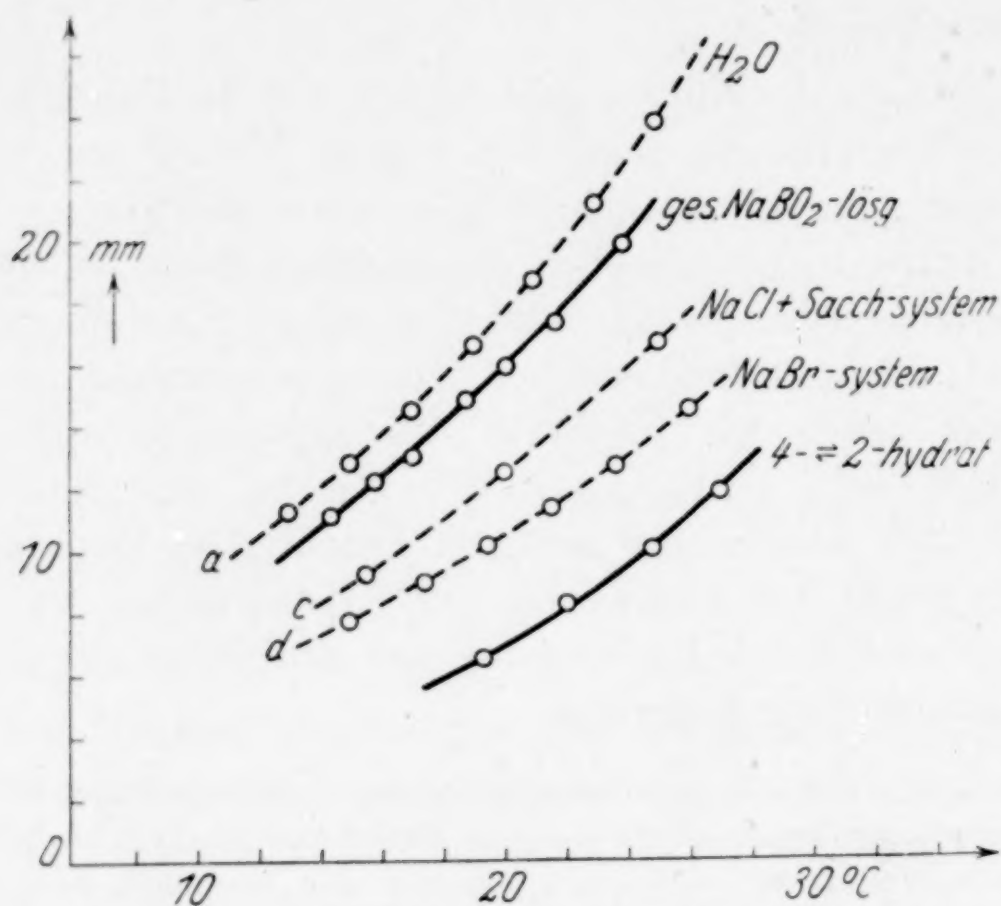
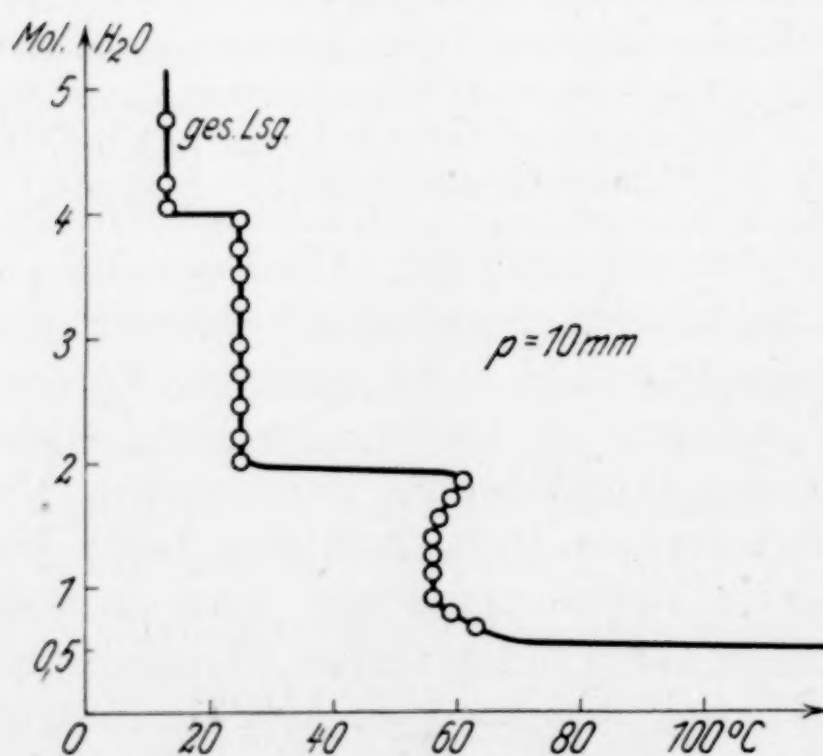


Abb. 10. Dampfdrucke

Abb. 11. Abbauisobare des Systems $\text{NaBO}_2\text{-H}_2\text{O}$

Das Endprodukt dieser ersten Abbaustufe stimmt im Röntgendiagramm vollkommen mit den aus Lösung kristallisierten Dihydratpräparaten überein (vgl. Abb. 4, i).

Auf Grund des Zersetzungsgleichgewichtes läßt sich das Tetrahydrat auch in größerem Maßstab im Vakuumexsikkator über geeigneten Trockenmitteln, z. B. 80%iger H_2SO_4 , unter Verfolgung der Gewichtsabnahme in Dihydrat überführen; nur unter der Einwirkung stärker wasserentziehender Substanzen, wie konz. Schwefelsäure oder gar Phosphor(V)-oxyd läuft die Entwässerung weiter.

Auch bei der Extraktion des Tetrahydrats mit flüssigem Ammoniak bei -78° in dem bekannten W. BILTZ'schen Gerät geht der Wasserentzug merklich unter 2 Mol. hinaus, verläuft dann aber zunehmend träger und kommt bei einem Bruttoestgehalt von etwa 1,5 Mol praktisch zum Stillstand. Das Röntgenbild eines solchen Extraktionsproduktes (nach Verdampfen des Ammoniaks) deckt sich noch völlig mit dem des Dihydrates.

Im Zuge der tensimetrischen Analyse des 4-Hydrates wurde in einem mittleren Stadium der ersten Abbaustufe auch die Temperaturabhängigkeit des Zersetzungsdruckes aufgenommen; die p - t -Wertepaare sind in Tabelle 4 zusammengestellt und in Abb. 10 (s. oben) eingezeichnet.

Tabelle 4
Zersetzungsdrucke $4\text{-}\rightleftharpoons 2\text{-Hydrat}$

$t^\circ\text{C}$	19,3	22,0	24,8	27,0
p mm	6,5	8,3	10,0	11,9
Relative Sättigung. .	39%	42%	43%	45%
Q_0 cal/Mol H_2O . . .	12570	12540	12570	12540

An Hand der bekannten Beziehung:

$$Q_0 = 4,571 \cdot T [1,75 \cdot \log T - \log p + a \cdot T + 6,4808]$$

unter Einsetzung des Koeffizienten $a = -0,002$ (dieser Zahlenwert hat sich im Durchschnitt bei früheren Untersuchungen an Borat-hydraten immer wieder ergeben¹⁾) errechnet sich die Hydrationswärme bezüglich eines Mols H_2O zu den gleichfalls in Tabelle 4 verzeichneten gut übereinstimmenden Werten, die im Mittel einen Q_0 -Wert von 12550 cal/Mol H_2O liefern.

Nach Lage der Dampfdruckkurven (Abb. 10) ist die Rückbildung von 4-Hydrat aus 2-Hydrat im Vakuumexsikkator über einem der beiden Dampfdruckpuffersysteme vorauszusagen. Sie gelang auch im

¹⁾ Vgl. H. MENZEL u. H. SCHULZ, Z. anorg. allg. Chem. 245 (1940), 187.

Verlauf von Monaten über dem $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -System. Das bei nahezu 4 Mol H_2O angelangte Aufwässerungsprodukt zeigte eindeutig das Gitterbild des 4-Hydrates (vgl. Abb. 3, *b* und Abb. 4, *c*). Überdies ergab es, weil in Form feinsten Pulvers angefallen und keiner Zerkleinerung vor der Aufnahme bedürftig, scharfe Interferenzlinien zum Unterschied von zerriebenen, aus Lösung erhaltenen 4-Hydratkristallen (vgl. S. 173 und Abb. 3, *a*).

c) Die an das 2-Hydrat anschließenden Zersetzungs Vorgänge. Die Aufklärung dieses Teilgebietes stieß auf verwickeltere Verhältnisse. Hierbei handelte es sich in erster Linie um die Feststellung, ob das Dihydrat unmittelbar zum Anhydrid entwässert wird oder eine zwischenliegende wasserärmere Stufe, ein definiertes Monohydrat oder Halbhydrat, durchläuft. Die obengenannten Entwässerungsmaßnahmen bei Zimmertemperatur (konz. H_2SO_4 oder P_2O_5) führen je nach der Expositionszeit zu Rückständen mit rund 1 oder weniger H_2O auf 1 NaBO_2 — nach jahrelanger Behandlung über P_2O_5 im Vakuum z. B. mit 0,703 Mol H_2O —, in deren Röntgenbildern (Abb. 4, *k*) neben der für amorphe Phasen kennzeichnenden diffusen Schwärzung noch eben einige Hauptinterferenzen des Dihydrats verschwommen zu erkennen sind. Jedenfalls geht daraus hervor, daß das Abbauprodukt des Dihydrates vorerst amorph auftritt, wobei über seine Zusammensetzung (Hydratstufe) noch nichts ausgesagt werden kann. Wurde jedoch ein solcher Rückstand mit brutto 0,703 H_2O mehrere Wochen bei 100° (Siedethermostat) in verschlossener Ampulle getempert, so verschwanden die 2-Hydratlinien, und ein neuer Gittertyp trat in Erscheinung (Abb. 4, *l*), der aber nicht dem anhydrischen Monoborat entspricht (vgl. Abb. 4, *s—v*).

Die Entwässerung des Dihydrates bei Zimmertemperatur (vgl. S. 189) verläuft ungemein träge. Wurde sie zur Beschleunigung in offenen Gefäßen bei Temperaturen von 60° aufwärts (elektrischer Trockenschrank) durchgeführt, so wurde die Substanz eigentümlich klebrig, anscheinend zufolge partiellen Schmelzens, und die Wasserabgabe kam bald zum Stillstand.

Näheren Aufschluß konnte erst der isobare Abbau des Dihydrates im Tensimeter erbringen. Die Abbaukurve des 4-Hydrates (Abb. 11) biegt nach Erreichen der 2-Hydratstufe in scharfem Knick horizontal aus, und man muß zunächst die Temperatur auf mindestens $75\text{—}80^\circ$ steigern, bis sich mit großer Verzögerung allmählich die ersten Millimeter Druck einstellen. Sind aber durch dieses anfängliche

„Schmoren“ erst mal die Reaktionshemmungen überwunden worden und ist die Zersetzung in Gang gekommen, so steigt der Dampfdruck zusehends an, und im Verfolg der 10-mm-Isobare muß die Badtemperatur entsprechend gesenkt werden. Die ersten beiden 10-mm-Einstellungen vollzogen sich bei etwa 62 bzw. 59°; sie nahmen, wie alle folgenden jeweils eine geraume Zeit von 6—8 Wochen in Anspruch und wurden als praktisch beendet hingenommen, wenn während der letzten 15 Tage bei festgelegter Temperatur die Tensionen innerhalb 0,2 mm unverändert blieben. Unter diesen erschwerenden Umständen können die festgestellten p - t -Wertepaare bestenfalls als angenäherte, aber entfernt nicht als endgültige Gleichgewichte erachtet werden. Die folgenden Teilvorgänge konnten wohl der Nachhilfe durch „Schmoren“ entbehren, blieben aber im wesentlichen von gleicher Trägheit und lieferten etwas tieferliegende 10-mm-Temperaturen (58 und 56°). Bei rund 56° unter angenähert 10 mm ging der Abbau bis auf etwa 0,9 H_2O Restgehalt im Bodenkörper. Sowohl der eigentümliche Temperaturverlauf¹⁾ wie überhaupt die ungemein verzögerte Druckeinstellung lassen uns in Verbindung mit Erfahrungen am gleichen wie an anderen Objekten vermuten, daß primär das Zersetzungsprodukt in einer amorphen, d. h. energiereicheren Form (kleinere Drucke, höhere 10-mm-Temperaturen) auftritt, die nur sehr träge ihrem stabilen kristallinen Endzustand zustrebt. Etwa vom Stadium mit 0,9 Mol Restwasser im Bodenkörper ab steigt die 10 mm-Temperatur allmählich wieder an: 0,78 H_2O ~ 59°, 0,66 H_2O ~ 64°; endlich entwickelt sich bei 66° über dem Rückstand mit 0,61 H_2O nur mehr ein Druck von 5 mm, der auch bei Temperaturerhöhung auf nahezu 100° nicht merklich zunimmt, einem angenähert horizontalen Ast der Isobaren im Anlaufen einer definierten Abbaustufe entsprechend. Im Stadium mit rund 1 Mol Restwasser zeigt der Bodenkörper schon sehr deutlich im Pulverdiagramm (Abb. 4, *m*) den vorerwähnten neuen Gittertyp; im Endzustand mit 0,61 H_2O (Abb. 4, *n*) in besonders scharfer Ausprägung. Dieser röntgenographische Befund im Verein mit dem Gang der Zersetzungscurve (Abb. 11) und auch der Tatsache, daß im System $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ [SBORGI²⁾ und Mitarbeiter] kein 1-Hydrat, wohl aber ein 0,5-Hydrat oberhalb 40° als Lösungsbodenkörper erkannt worden ist, berechtigen zur Feststellung, daß die thermische Zersetzung des Zweihydrates, wenschon unter kom-

¹⁾ Soweit das anfängliche Maximum nicht überhaupt der häufig beobachteten Behinderung im Zersetzungsbeginn intakter Kristallgitter entspricht.

²⁾ U. SBORGI, Gazz. chim. ital. 62 (1932), 3.

plizierenden Verhältnissen, auf ein definiertes kristallines Halbhydrat hinläuft. Die starke Behinderung des Vorgangs wird wahrscheinlich durch tiefgreifende strukturelle Unterschiede zwischen beiden kristallinen Phasen verursacht, die dem unmittelbaren Übergang des Dihydratgitters in das des Halbhydrates entgegenstehen, während die Abbaureaktion zwischen 4- und 2-Hydrat unbehindert und umkehrbar vor sich geht.

Sofern man für den Prozeß $2- \rightleftharpoons 0,5$ -Hydrat eine mittlere 10-mm-Temperatur von rund 56° annehmen darf, ergibt sich nach bekanntem Ansatz eine ungefähre Hydratationswärme Q_0 von 13,9 Kcal je Mol H_2O .

Die Rückläufigkeit der Zersetzung $2- \rightleftharpoons 0,5$ -Hydrat konnten wir durch Anwässern eines Halbhydrates (Abbaurückstand des Tensimeterversuchs) bei Zimmertemperatur im Vakuumexsikkator über dem Dampfdruckpuffersystem $MgCl_2 \cdot 6H_2O +$ ges. Lösung feststellen; Näheres s. oben S. 184 u. Abb. 4, j.

Im vorliegenden Zusammenhang interessierte noch die Nachprüfung, ob die als Halbhydrat erkannte Abbaustufe aus fester Phase mit dem von U. SBORGI¹⁾ angegebenen Bodenkörper hochalkalischer Lösung oberhalb 40° identisch ist. Zu diesem Zwecke wurde nach den SBORGI'schen Diagrammen (vgl. S. 10 u. 12 im Original) ein bei 60° inmitten des Halbhydratexistenzgebietes liegendes System mit 36% Na_2O 6% B_2O_3 und 58% H_2O herausgegriffen und aus 100 g einer besonders starken Öllauge mit 41,4% Na_2O ; 12 g H_3BO_3 und 10 g $NaBO_2 \cdot 2H_2O$ angesetzt, so daß nach vollständiger Umwandlung des letzteren in Halbhydratbodenkörper unter Abgabe von 1,5 Mol H_2O die Mutterlauge auf die vorgenannte Zusammensetzung kommen mußte. Dieser Ansatz wurde in verschlossener Ampulle im 60° -Thermostaten geschüttelt. Die beiden zugegebenen Feststoffe lösten sich alsbald in der starken Lauge auf, ohne daß aber nach 14tägigem Schütteln spontan ein neuer Bodenkörper auskristallisierte. Nunmehr wurde der Ampulleninhalt mit einer Wenigkeit des Halbhydrates vom Tensimeterabbau geimpft und die Ampulle weiter bei 60° geschüttelt. Nach wenigen Tagen setzte eine zunehmende Kristallisation ein; nach 10 Tagen wurde von dieser eine Probe entnommen, unter Mutterlauge fein zerrieben und in gewohnter Arbeitsweise der feine Kristallschlamm in Markröhrchen eingefüllt.

¹⁾ U. SBORGI, Gazz. chim. ital. **62** (1932), 3.

Die DEBYE-Aufnahme (Abb. 4, o) lieferte eindeutig das gleiche Diagramm wie unsere vorherigen Halbhydratpräparate *m*, *n*; somit könnte der von SBORGI erkannte Lösungsbodenkörper mit unserem tensimetrischen Abbauprodukt identisch sein.

Neben diesem nunmehr sichergestellten und durch sein Gitterbild (Abb. 4, l—o) charakterisierten Halbhydrat existiert unter gleichen Bedingungen noch eine weitere kristalline Phase, möglicherweise eine zweite Modifikation des Halbhydrates, der wir gelegentlich begegneten, ohne sie bisher näher verfolgen zu können. Indem wir ein bei gewöhnlicher Temperatur über P_2O_5 auf weniger als 1 Mol H_2O abgebautes 2-Hydrat im offenen Platintiegel bei rund 200° oder im geschlossenen Vakuumgerät bei 120° in Verbindung mit einem P_2O_5 -Gefäß rasch auf ziemlich genau 0,5 Restmol H_2O entwässerten, ergaben beide Rückstände ein nahezu übereinstimmendes, vom bisherigen Halbhydrat abweichendes neues Diagramm (Abb. 4, p und q). Mit diesem Produkt wurde ein Ansatz wie oben aus 100 g an Na_2O 41,4%iger Öllauge, 12 g H_3BO_3 und 10 g 2-Hydrat nach völligem Auflösen bei 60° geimpft; auch hier trat während 14tägigem Schütteln bei 60° eine reichliche Kristallabscheidung ein, die, unter Mutterlauge feinst zerrieben und der Röntgenaufnahme unterworfen, das gleiche Gitterbild ergab wie der angewandte Impfstoff (Abb. 4, r).

In der Erwägung, daß bei Existenz zweier Modifikationen des Halbhydrats nur die eine bei der Bildungstemperatur (60°) stabil sein kann, wurden die beiden Kristallisationen gleichen Ansatzes, aber unterschiedlicher Struktur samt Mutterlauge zusammengegeben und erneut 3 Wochen lang in verschlossener Ampulle bei 60° geschüttelt. Daraufhin erwies sich der resultierende Bodenkörper in der mikroskopischen Ansicht als einheitlich und lieferte ein mit *r* übereinstimmendes Pulverdiagramm. Demnach wäre ein Halbhydrat dieser Struktur als 60° -Lösungsbodenkörper stabil gegenüber dem erstgenannten vom Gitterbild o. Letztere Form scheint hingegen nach allen unseren Erfahrungen als Zersetzungsprodukt in den heterogenen Systemen Bdk. \rightarrow Dampfraum die stabile Halbhydratphase zu bilden. Jedoch bedürfen diese nur eben angeschnittenen Sachverhalte noch weiterer Untersuchung.

Die letzte Zersetzungsstufe Halbhydrat \rightleftharpoons Anhydrid konnte aus äußeren Gründen nicht in der bisherigen Weise tensimetrisch verfolgt werden, nachdem orientierend festgestellt worden war, daß die 10-mm-Temperaturen verhältnismäßig hoch liegen und die Druckeinstellungen wiederum sehr verzögert sind. Hier begnügten wir uns mit einigen gröberen Orientierungen.

Die weitgehende Entwässerung von Präparaten mit rund oder reichlich 0,5 Mol H_2O im elektrischen Ofen vollzieht sich erst wesentlich oberhalb 100° . Beim mehrtägigen Erhitzen im offenen Pt-Tiegel auf 350° geht der Wassergehalt auf etwa 0,1 Mol zurück; der Rückstand läßt im DEBYE-Diagramm neben restlichen Halbhydratlinien

bereits deutlich die Interferenzen des Anhydrids erkennen (Abb. 4, *t*), die im nahezu wasserfreien Zersetzungsprodukt von 500° (0,03 H₂O) an Deutlichkeit zunehmen (Abb. 4, *u*) und mit denen eines aus seiner Schmelze [Schmelzpunkt 965° nach MOREY und MERWIN¹⁾] kristallisierten Anhydrids (Abb. 4, *v*) im wesentlichen übereinstimmen. Allerdings treten im Gitterbild des letzteren einige Linien kleiner Glanzwinkel auf (in Abb. 4, *v* mit Pfeilen bezeichnet), die in den Diagrammen der vorangehenden Präparate noch nicht ersichtlich sind.

Eine praktisch vollständige Entwässerung des Halbhydrates zum Anhydrid gelingt im Vakuum gegenüber Phosphor(V)-oxyd auch bei wesentlich tieferen Temperaturen. So erweist sich ein auf diesem Wege im Lauf von 4 Tagen bei 170° gewonnenes Abbauprodukt mit 1,30% ~ 0,048 Mol H₂O röntgenographisch — vgl. Abb. 4, *s* — als kristallines Anhydrid. In amorphem Zustand haben wir anhydrisches NaBO₂ nicht fassen können.

IV. Zur Konstitution des Natriummonoborates

Mit den bisher gebrauchten Formulierungen NaBO₂·4H₂O; NaBO₂·2H₂O usw. sollte zunächst nur die Bruttozusammensetzung dieser Verbindungen ausgedrückt werden, noch nicht aber ihre nähere Konstitution, etwa ihre Molekulargröße bzw. — da bei solchen zweifellos in Ionengittern aufgebauten Salzen der Molekularbegriff seinen Sinn verliert — die Größe ihrer Anionen, der Assoziationsgrad ihrer Komplexe. Endgültige Aussagen über die Konstitution sind erst vollständigen Strukturanalysen der einzelnen Hydratindividuen im System NaBO₂–H₂O zu entnehmen; bis heute liegt lediglich eine solche des anhydrischen Salzes vor.

Nach SSU MIEN FANG²⁾ ist im hexagonalen Gitter des NaBO₂ jedes Boratom von 3 Sauerstoffatomen umgeben, die die Ecken eines nahezu gleichseitigen Dreiecks besetzen. Je drei solcher BO₃-Dreiecke treten durch gemeinsame O-Atome zu ringförmigen Radikalen der Zusammensetzung (B₃O₆)³⁻ zusammen, Abstand B—O = 1,3 Å, während jedes Natriumion inmitten von 7 Sauerstoffatomen mit einem mittleren Na-O-Abstand von 2,53 Å gelagert ist. Diesem Aufbau entspricht daher die Formulierung Na₃(B₃O₆), nicht aber die vielfach benutzte dimere Na₂B₂O₄. Überdies hat vorher schon W. H. ZACHARIASEN³⁾ ganz analoge Strukturverhältnisse am anhydrischen Kaliummonoborat (= K₃(B₃O₆)!) festgestellt.

¹⁾ G. W. MOREY u. E. H. MERWIN, J. Amer. chem. Soc. 58 (1936), 2250.

²⁾ SSU MIEN FANG, Z. Kryst. Abt. A 99 (1938), 1.

³⁾ W. H. ZACHARIASEN, J. chem. Physics 5 (1937), 919.

Unter den nächstliegenden Formulierungen der Monoborathydrate $\text{NaBO}_2\cdot\text{aq}$ oder $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4\cdot\text{aq}$ hatte der eine von uns (H. MENZEL)¹⁾, wie schon eingangs erwähnt, der monomeren auf Grund kryoskopischer Messungen an NaBO_2 -, sowie an LiBO_2 - und KBO_2 -Lösungen den Vorzug gegeben. Innerhalb der untersuchten Konzentrationen (bis 0,33 m NaBO_2 , wo $i = 1,66$ und bis 1,03 m KBO_2 , dort $i = 1,60$) liegen die molaren osmotischen Konzentrationen i im Rahmen derjenigen binärer 1—1-wertiger Elektrolyte²⁾.

Nachdem die Gefrierpunktmessungen an NaBO_2 nunmehr von uns in wesentlich höhere Konzentrationen bis zum Kryohydratpunkt ausgedehnt worden sind (vgl. S. 178) haben wir aus den Δ -Werten der Tabelle 2 die Größen i ($i = \Delta/E \cdot m$) berechnet, daraus die jeweiligen für rundzahlige Konzentrationen graphisch interpoliert und letztere in Tabelle 5 den entsprechenden i -Werten anderer (binärer) Elektrolyte gegenübergestellt. Wie Tabelle 5 zeigt, unterschreiten die Größen i der NaBO_2 -Lösungen mit steigender Konzentration merklich diejenigen der KCl - und NaCl -Lösungen, was auf zunehmende Aggregationen schließen ließe. Allerdings liegen die molaren osmotischen Konzentrationen von NaBO_2 bis zum Endpunkt der Versuchsreihe (dicht am Kryohydratpunkt) immer noch wesentlich höher als bei Lösungen der Alkalisalze zweibasischer Säuren entsprechender Normalität des Kations, wie sich zahlenmäßig etwa an Sulfaten, Sulfiten, Carbonaten belegen läßt. Bei der Diskussion unserer früheren Messungen³⁾ haben wir aber bereits ausgeführt, daß Alkalihalogenide in mehrfacher Hinsicht keine geeigneten Vergleichsobjekte für Alkali-monoborate als hydrolysierende Salze einer schwachen Sauerstoffsäure darstellen. Deshalb sind auch in Tabelle 5 noch die i -Werte von Kaliumhydrogencarbonat (KHCO_3) aus Messungen von F. FOERSTER, A. BROSCHE und CH. NORBERG-SCHULZ⁴⁾ verzeichnet, die ebenfalls unterhalb derer von KCl und NaCl verlaufen, von denen des NaBO_2 aber nur wenig differieren. So wenig Zweifel an der Natur der Alkali-hydrogencarbonate als binärer Elektrolyte bestehen, liegt also auch

¹⁾ H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 43f.; 166 (1927), 92.

²⁾ Gegen den von P. WALDEN, [Z. phys. Chem. 1 (1887), 694] aus Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Schluß auf die zweibasische Natur der Metaborsäure hat der eine von uns (H. MENZEL) bereits früher [Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 27] Stellung genommen.

³⁾ H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. 164 (1927), 43f.; 166 (1927), 92.

⁴⁾ F. FOERSTER, A. BROSCHE u. CH. NORBERG-SCHULZ, Z. phys. Chem. 110 (1924), 493.

jetzt noch kein zwingender Grund vor, NaBO_2 als ternären Elektrolyten zu betrachten und das Monoboration entgegen unserer früheren Auffassung in dimerer Form als $\text{B}_2\text{O}_4''$ zu schreiben.

Tabelle 5. i -Werte von NaBO_2 - und anderen Lösungen

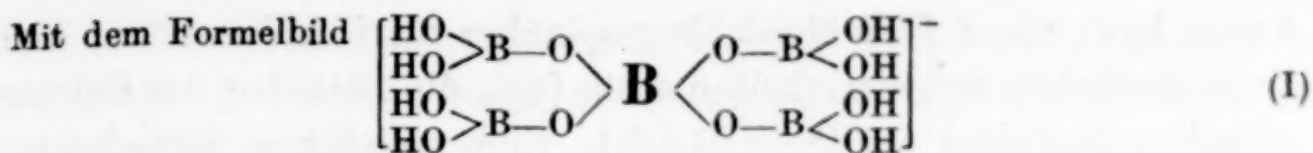
Mol je 1000 g H_2O	i			
	NaBO_2	NaCl	KCl	KHCO_3
0,3 m	1,66	1,84	1,82	1,71
0,5 m	1,58	1,82	1,80	1,67
1,0 m	1,46	1,81	1,75	1,57
1,5 m	1,38	—	—	1,48
2,0 m	1,35	—	—	1,43

Vor wenigen Jahren haben A. FERRARI und Mitarbeiter¹⁾ im Rahmen ihrer Polyboratstudien die Konstitution der Alkalimono-borate behandelt. Auf Grund ihrer Befunde an den Boraten des Thallium(I)-Ions als eines elektrostatisch schwachen, nicht hydratisierten Kations haben sie eine allgemeine Strukturformel $\text{H}_2\text{B}_{2n}\text{O}_{3n+1} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ für die in Form ihrer Salze vorkommenden Borsäuren aufgestellt, aus der sich für den Sonderfall der Monoborate, gestützt auf die Verbindungen $\text{Tl}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Ag}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{PbB}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ die Typen $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MeI}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{MeI}_2[\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_{\text{aq}}$ ergeben. So übersichtlich auch die über die Alkali-, Ammonium- und Tetraalkylammoniumborate erstreckten Erörterungen der italienischen Autoren die Mannigfaltigkeit der Verbindungsklasse in formaler und stöchiometrischer Hinsicht nach einem einheitlichen Prinzip zu ordnen und insbesondere den „Kristallwassergehalt“ der Alkali- usw. -borate nach Hydratisierung des Kations, Wasserbindung des Borations und anderswie im Gitter untergebrachtem Wasser zu differenzieren suchen — ein Gesichtspunkt, der bei früheren Formulierungen der Borate durch P. H. HERMANS²⁾ und durch H. MENZEL³⁾ nicht genügend kritisch berücksichtigt wurde und zu deren entsprechender Revision auffordert —, hegen wir doch Bedenken, aus solch summarischer Formel $\text{MeI}_2\text{B}_{2n}\text{O}_{3n+1} \cdot n$ (bzw. $n + 2$) H_2O ohne weiteres Schlüsse auf den individuellen Aufbau einzelner Salze, insbesondere auf ihre Molekül- bzw. Komplexgröße zu ziehen. Wir begründen dies zunächst am Beispiel eines Alkalipentaborates ($\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

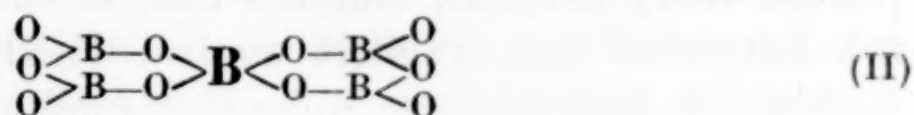
¹⁾ A. FERRARI u. Mitarb., Gazz. chim. ital. **69** (1938), 21; **69** (1939), 275, 284.

²⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. Chem. **142** (1925), 83, 399.

³⁾ H. MENZEL, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 92f.



hat HERMANS¹⁾ die nachweislich sehr feste Bindung von 4 Moll. H_2O , die Einbasischkeit des Pentaboratkomplexes und die Unterschiedlichkeit der Boratome (vier dreizählige und ein ladungbestimmendes koordinativ vierzähliges!) zum Ausdruck bringen wollen. FERRARI u. Mitarb. fassen gemäß ihrer generellen Formel das Salz als $\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_2[\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf, wobei übrigens noch experimentell zu prüfen wäre, ob sich der Wassergehalt in diesem Sinne unterschiedlich verhält. Im gleichen Jahre hat W. H. ZACHARIASEN²⁾ die Strukturanalyse des Pentaborates mitgeteilt. Nach ihr ist das Gitter aus Radikalen $(\text{B}_5\text{O}_{10})^{5-}$ der Form aufgebaut:



mit einem BO_4 -Tetraeder als Kern, während weitere 4 Boratome je ein BO_3 -Dreieck bilden, wobei je zwei von diesen eine Sauerstoffecke gemeinsam haben. Von den 10 Sauerstoffatomen des Radikals sind jeweils 6 an 2 Boratome gebunden, die vier anderen sind durch Wasserstoffbrücken mit analogen Sauerstoffen benachbarter Radikale verknüpft, so daß jedem Radikal noch zwei Wasserstoffatome zuzuordnen sind, während die weiteren formelgemäß vorhandenen Sauerstoffatome nicht an Bor gebunden sind, sondern — 2 je Radikal — mit den übrigen Wasserstoffen 2 Hydroniumionen bilden, die ihrerseits in Relation zum Kaliumion stehen. Demnach ist das Kaliumpentaborat als einbasisches Salz einer Polybor-säure mit 5 Boratomen im Anion aufzufassen; von diesem tatsächlichen Struktur-bild $\text{KH}_2(\text{H}_3\text{O})_2\text{B}_5\text{O}_{10}$ bleibt die von FERRARI und Mitarbeitern getroffene Formulierung sowohl nach der postulierten Anionengröße $[\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ wie in der Zuordnung der Wassermoleküle weit entfernt. Daß ihm hingegen das von HERMANS aufgestellte und weiter von einem von uns (MENZEL) vertretene vorläufige Formelbild verhältnismäßig nahekommt, wenschon es die Rolle der $4\text{H}_2\text{O}$ nicht richtig wiedergibt, lehrt ohne weiteres der Vergleich der Schemata I und II.

Zurückkommend auf die Konstitution der Natriummonoborat-Hydrate: Im Gegensatz zu unserem Formelbild $\text{NaBO}_2 \cdot \text{aq}$ von 1926 erfordert die Arbeitshypothese FERRARIS die Formulierung $\text{Na}_2[\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}] \cdot \text{aq}$ (für Halbhydrat also $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), als Gitterbausteine somit dimere Anionen $\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ " an Stelle von BO_2' , $\text{H}_2\text{BO}_3'$ oder $\text{H}_4\text{BO}_4'$. Irgendwelche eindeutigen Beweise für die Größe des Monoboratanions im Gitterverband stehen noch aus. Die Verhältnisse in wäßriger Lösung zwingen, wie oben gezeigt, nicht zur Annahme der dimeren Form, ebensowenig die Existenz des Halbhydrates $\text{NaBO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, da nach heutigen Vorstellungen die gittermäßige Unterbringung eines Halbmoleküls Wasser auf ein monomeres

¹⁾ P. H. HERMANS, Z. anorg. allg. 142 (1925), 83, 399.

²⁾ W. H. ZACHARIASEN, Z. Kryst. Abt. A 98 (1938), 266.

Anion bzw. eines H_2O -Moleküls gegenüber zwei Anionen auf keine grundsätzlichen Schwierigkeiten stößt [vgl. die Struktur des Calciumsulfathemihydrates $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^1$]. Eine endgültige Entscheidung der noch offenen Konstitutionsfrage wird erst die vollständige Strukturanalyse der NaBO_2 -Hydrate erbringen.

Die vorstehend berichteten Untersuchungen sind zum größeren Teil von meinem Mitarbeiter, Dr.-Ing. HANS SCHULZ (Diss. Dresden 1936) praktisch durchgeführt, nach dessen tragisch-frühem Heimgang (Januar 1939) und einer längeren Unterbrechung aber noch wesentlich fortgesetzt und erweitert worden. Hierbei hat mir im letzten Halbjahr in dankenswerter Weise Herr cand. chem. JOHANNES ADAM experimentelle Hilfe geleistet, mit Sorgfalt alle photographischen Arbeiten ausgeführt und die Abbildungen zum Text hergestellt.

Der Gesellschaft von Förderern und Freunden der Technischen Hochschule Dresden bin ich für die Beschaffung von Material und Gerät wiederum zu Dank verbunden. H. MENZEL.

Zusammenfassung

1. Auf Grund des Zustandsdiagramms des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ wurden sichere Darstellungsverfahren des Natriummonoborat-4-Hydrates sowohl aus reiner wie aus überschüssig alkalischer Lösung ausgearbeitet. Hierbei wurden verschiedene Eigentümlichkeiten des kristallisierten Tetrahydrates beobachtet. Die Dichte ρ_{25}^0 beträgt $1,743 \pm 0,003$.

2. Das Tetrahydrat wurde im Hinblick auf die bisherigen lückenhaften und ungenauen Bearbeitungen eingehend kristallographisch untersucht. Es kristallisiert in der pinakoidalen Klasse des triklinen Systems. Die Kristallelemente wurden neu bestimmt: Achsenverhältnis $a:b:c = 0,70343:1:0,53698$, Achsenwinkel $\alpha = 101^\circ 9'$, $\beta = 102^\circ 7'$, $\gamma = 107^\circ 55'$; an 13 vermessenen Kristallen wurden 22 Formen, durchweg Pinakoide, darunter 8 häufig vertretene, festgestellt. Einige kristalloptische Daten wurden ermittelt.

3. An Lösungen des Tetrahydrates wurden die Gefrierpunktsdepressionen bis zum Kryohydratpunkt ($-5,77^\circ$) bestimmt und damit die von anderer Seite aufgestellte Löslichkeitspolytherme des Natriummonoborats um den Kurvenast zwischen Eis- und Kryohydratpunkt ergänzt.

¹⁾ Vgl. Strukt.-Ber. 3 (1937), 97, 443; 4 (1938), 177.

4. Zur Darstellung kristallisierten Dihydrats wurden an Hand der Zustandsverhältnisse geeignete Methoden aufgestellt und dessen Dichte ρ_{25}^0 zu $1,909 \pm 0,006$ bestimmt. An so gewonnenen wohl ausgebildeten Einkristallen konnten einige erste kristallographische Orientierungen getroffen werden. Nach vorläufigen röntgenographischen Feststellungen kristallisiert das Dihydrat im triklinen System; Achsenverhältnis $a_0:b_0:c_0 = 0,5573:1:0,6421$; Achsenwinkel $\alpha = 91,0 \pm 0,5^\circ$, $\beta = 57 \pm 1^\circ$, $\gamma = 91,5 \pm 0,5^\circ$. Die Elementarzelle mit den Kanten $a_0 = 5,86 \text{ \AA}$, $b_0 = 10,51 \text{ \AA}$, $c_0 = 6,75 \text{ \AA}$ enthält 4 Formeleinheiten $\text{NaBO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

5. Die Messungen der Dampfdrucke gesättigter 4-Hydratlösungen sowie der Zersetzungsdrucke $4\text{-} \rightleftharpoons 2\text{-Hydrat}$ erwiesen, daß Vierhydrat weder leicht zerfließlich ist, noch leicht verwittert — das Feucht- bzw. Trübwerden seiner Kristallflächen an der Luft wird durch herausdiffundierende Mutterlaugeneinschlüsse verursacht —, und ließen geeignete Dampfdruckpuffer zum Einstellen des 4-Hydrates auf formelgenauen Wassergehalt auffinden.

Der tensimetrische Abbau des Tetrahydrats führt in modellmäßig einfachem Verlauf der Isobare (10 mm bei $24,8^\circ$) reversibel zu kristallinem Dihydrat; aus den p - t -Werten des Vorgangs berechnet sich die Hydratationswärme Q_0 zu 12,55 Kcal je Mol H_2O .

Unter stärker wasserentziehenden Maßnahmen — Extraktion mittels flüssigen Ammoniaks, Einwirkung von Trockenmitteln im Vakuumexsikkator bei Zimmertemperatur — geht die Entwässerung über das Dihydrat hinaus; über P_2O_5 beispielsweise führt sie bei langdauernder Exposition zu praktisch amorphen undefinierten Rückständen mit weniger als 1 Mol Wasser auf 1 NaBO_2 .

Beim Abbau im Tensimeter bei höheren Temperaturen wird Zweihydrat auf dem offensichtlichen Umweg über eine amorphe Phase unter ungemeiner, wohl durch strukturelle Eigentümlichkeiten der beteiligten beiden Hydrate verursachter Verzögerung reversibel in ein kristallines Halbhydrat übergeführt. Wennschon hier keine endgültigen Gleichgewichte gefaßt werden konnten, ließ sich die durchschnittliche 10-mm-Temperatur grob angenähert zu etwa 56° feststellen und die ungefähre Hydratationswärme des Vorgangs Q_0 zu 13,9 Kcal/Mol H_2O abschätzen. Das gleiche Halbhydrat tritt auch als (wahrscheinlich metastabiler) Bodenkörper hochalkalischer Lösungen oberhalb 40° auf.

In einer letzten Zersetzungsstufe geht das Halbhydrat bei wesentlich gesteigerter Temperatur (oberhalb 150°) in ein kristallines An-

hydrid über, das in der Gitterstruktur bis auf einige fehlende Interferenzen kleiner Glanzwinkel mit dem aus seiner Schmelze erstarrten Monoborat übereinstimmt.

6. Die Konstitution der Natriummonoborathydrate wurde an Hand der kryoskopischen Befunde erörtert; für die von anderer Seite vertretene dimere Formulierung $\text{Na}_2(\text{B}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})_{\text{aq}}$ wurde kein zwingender Grund erkannt.

Dresden, Technische Hochschule. Institut für Anorganische und Anorganisch-technische Chemie. Mineralogisches und geologisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1942.

Zur Kenntnis des Systems Nickel/Stickstoff¹⁾

Metallamide und Metallnitride, 12. Mitt.²⁾

Von ROBERT JUZA und WERNER SACHSZE

Mit 1 Abbildung im Text

Wir haben in letzter Zeit die Nitride der Elemente Germanium, Gallium, Zink und Kupfer untersucht. Diese Reihe führt von dem Ge_3N_4 , in dem Atombindung vorherrscht, zu dem Cu_3N , das eine weitgehend ionogene Verbindung ist. Will man diese Reihe fortsetzen, so stellt man fest, daß über die Nitride des Nickels und Kobalts keine Untersuchungen vorliegen, die ein einigermaßen klares Bild geben. Das Element Eisen ist bezüglich seines Verhaltens gegenüber Stickstoff und Ammoniak wieder sehr sorgfältig untersucht, und auch über die weiteren Metalle sinkender Ordnungszahl liegen Untersuchungen vor.

Zwischen dem vorwiegend ionogenen Kupfernitrür und den intermetallischen Phasen des Systems Eisen/Stickstoff ist ein sehr erheblicher Unterschied vorhanden; es war für uns von Interesse festzustellen, in welcher Weise sich das Element Nickel und das Element Kobalt, das demnächst in einer Veröffentlichung behandelt wird, hier einreihen.

Es sind bezüglich des Nickels drei ältere Arbeiten zu nennen: BEILBY und HENDERSON³⁾ geben an, daß Nickelpulver bei 500°C im Ammoniakstrom bis zu 7,5% Stickstoff aufnimmt. Dieser Angabe wird von HÄGG⁴⁾ widersprochen, der keine Einwirkung von Ammoniak auf Nickel zwischen 300 und 1000°C feststellen konnte. GRANDADAM⁵⁾ erhielt andererseits durch Behandeln von Nickelmetall mit Ammoniak bei 100 – 600°C Präparate mit bis zu 9% Stickstoff; von

¹⁾ Doktordissertation von Dipl.-Chem. WERNER SACHSZE, vorgelegt der Abteilung für Chemie der Technischen Hochschule Danzig-Langfuhr, April 1941.

²⁾ 11. Mitt.: R. JUZA, Z. anorg. allg. Chem. 248 (1941), 118.

³⁾ G. T. BEILBY u. G. G. HENDERSON, J. chem. Soc. [London] 79 (1901), 1251.

⁴⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem., Abt. B 4 (1929), 346.

⁵⁾ P. GRANDADAM, Ann. Chimie [11] 4 (1935), 83.

GRANDADAM wurde allerdings ein Nickelpräparat verwendet, das 2,3% Kobalt enthielt. Diesen etwas widerspruchsvollen Angaben war immerhin zu entnehmen, daß wahrscheinlich die Herstellung eines Nickelnitrides aus Nickelmetall oder Nickelverbindungen und Ammoniak gelingen wird.

Ferner berichtet BOHART¹⁾ über die Herstellung eines Nitrides Ni_3N_2 durch vorsichtige thermische Zersetzung des Nickelamides. Dieses stark endotherme Nitrid des Nickels ist von uns nicht weiter untersucht worden.

1. Präparative Versuche

Unsere Untersuchungen ergaben, daß durch Erhitzen von feinteiligem Nickel, auch von Nickelfluorid oder -bromid im Ammoniakstrom die Verbindung Ni_3N und nur diese hergestellt werden kann.

Ausgangsmaterialien

1. Nickelmetall: Es stand uns feinteiliges Nickelmetall, hergestellt von der I. G. Farbenindustrie A.-G., aus Nickelcarbonyl zur Verfügung.

2. Nickelfluorid: Nickelhydroxyd wurde in konz. Flußsäure gelöst, die Lösung wurde mit Ammoniak neutralisiert, mit Ammoniumfluorid versetzt und unter Abscheidung des Salzes, $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, eingedampft. Das Präparat wurde durch 2stündiges Erhitzen im Stickstoffstrom bei 330° C entwässert.

3. Nickelbromid: Nickeloxyd wurde im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert und dieses wurde in einem mit Bromdampf beladenen Stickstoffstrom in NiBr_2 übergeführt. Durch Umsublimieren im Vakuum wurde das Präparat gereinigt.

4. Ammoniak und Reinstickstoff (Osram) wurden Stahlflaschen entnommen und sorgfältig getrocknet.

Darstellung von Ni_3N aus Nickelmetall. 10–20 mg Nickel wurden in einem Korundschiffchen, das sich in einem Quarzrohr befand, 3 Stunden bei einer Temperatur von 445° C in einem Ammoniakstrom von 22 cm/sec erhitzt. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem Thermoregler auf $\pm 2^\circ$ konstant gehalten, die Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks wurde mit einem Strömungsmesser kontrolliert. Das Präparat ließ man im Ammoniakstrom erkalten; anschließend wurde es in einer Achatschale sorgfältig zerrieben, ein zweites Mal 2 Stunden unter den gleichen Bedingungen mit Ammoniak behandelt und im kalten Teil des Quarzrohres auf Zimmertemperatur gebracht. Nach dieser Vorschrift erhielt man Präparate der theoretischen Zusammensetzung 7,37% N.

Zunächst hatten wir Versuche durchgeführt, bei denen Temperatur und Zeit der Einwirkung des Ammoniaks und Strömungsgeschwin-

¹⁾ G. S. BOHART, J. physic. Chem. 19 (1921), 537.

digkeit des Ammoniaks systematisch variiert worden waren. So war z. B. ein 1- bis 2stündiges Erhitzen nicht ausreichend, bei stärkerem Abweichen von der angegebenen Temperatur erhielt man ebenfalls niedriger prozentige Präparate. Insbesondere führte die Verwendung von größeren Substanzmengen zu inhomogenen Präparaten, bei denen neben Ni_3N beträchtliche Mengen von Nickelmetall vorhanden waren, und zwar je nach Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Ammoniaks im vorderen oder hinteren Teil des Präparates.

Darstellung von Ni_3N aus Nickelhalogeniden. Wir erhielten Präparate von maximal 7,30% Stickstoff, wenn wir $\text{NiF}_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{F}$ 20 Stunden bei 390—410° C im Ammoniakstrom erhitzten. Bei Verwendung von NiBr_2 als Ausgangsmaterial bildete sich aus dem Bromid durch Ammonikanlagerung bei 80—120° C zunächst ein Ammoniakat, das sich bei weiterem Erhitzen im Ammoniakstrom wieder zersetzte und so NiBr_2 -Kriställchen sehr feiner Verteilung lieferte, die dann bei 420° C innerhalb von 4 Stunden verhältnismäßig leicht zu Ni_3N umgesetzt wurden. Die Herstellung des Ni_3N aus den Halogeniden bietet gegenüber der Verwendung von Metall als Ausgangsmaterial keine Vorteile.

Analysenmethoden

1. Mikro-KJELDAHL-Stickstoffbestimmung: 3—5 mg der zu analysierenden Probe wurden in 3 cm³ einer 2n-Schwefelsäure (Merck: für forensische Zwecke) in einem Mikro-KJELDAHL-Kolben unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde in eine Destillationsapparatur nach PREGL-LIEB-SOLTYS der Firma Haack, Wien, hineingespült und mit Kalilauge und Wasserdampf überdestilliert.

2. In vielen Fällen wurde die Zusammensetzung der Produkte nach den Röntgenaufnahmen abgeschätzt. Eine Reihe von Röntgendiagrammen analysierter Proben wurde zum Vergleich verwendet.

3. Kleine Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung, also kleine Beimengungen von elementarem Nickel konnte man in folgender Weise sehr einfach und wesentlich empfindlicher als nach den vorstehenden Methoden auf magnetischem Wege feststellen. Etwa 0,2 mg des Präparates wurden in eine kleine Glaskapillare eingeschmolzen; diese wurde an einen dünnen, stets gleichen, 25 cm langen Glasfaden angeschmolzen. Die Probe wurde nun an dem Glasfaden in das Feld eines Elektromagneten von maximal 11000 Gauß hineingehalten. Nach ihrem Verhalten im Feld wurden die Präparate geordnet; die besten Präparate wurden nicht an die Magnetpole angezogen. Da die für diese Prüfung erforderlichen Substanzmengen sehr klein waren, konnte man ohne nennenswerte Verluste jedes Präparat durch Probenahme von vorn, der Mitte und hinten auf seine Einheitlichkeit prüfen.

Eine Zusammenstellung der aus Carbonylnickel in zahlreichen Versuchen erhaltenen Sammelpräparate gibt Tabelle 1.

Tabelle 1
Ni₃N-Präparate

Präparat	Ferromagnetischer Effekt	Stickstoff %	Verwendung
Ia	nicht erkennbar	7,37	Gitterkonstante
Ib	eben wahrnehmbar	7,37	—
II	auf 2 cm	7,34	Kalorimetrie
III	auf 3 cm	7,06	pyknometrische Dichte, kalorimetr. Vorversuche
IV	auf 5 cm	5,62	thermische Zersetzung

2. Eigenschaften der Präparate

Die erhaltenen Ni₃N-Präparate sind schwarz-grau, sie lassen sich in einer Achatreibschale gut zerreiben und sind gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit beständig. Das Verhalten des Ni₃N gegen wäßrige Säuren und Laugen ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2
Einwirkung von Säuren und Laugen auf Ni₃N

		HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	NaOH
in der Kälte	2 n	langsam	langsam	langsam	keine
	konz.	schnell	kaum	stürmisch	„
in der Wärme	2 n	stürmisch	stürmisch	schnell	„
	konz.	explosionsartig	schnell	explosionsartig	„

Ergänzend ist zu erwähnen: Wenn man Ni₃N in verdünnten, nicht oxydierenden Säuren löst, beobachtet man, auch wenn das Präparat 100%ig ist, eine Wasserstoffentwicklung. Diese steht in Zusammenhang mit dem Übergang des Nickels in die zweiwertige Stufe beim Lösen. Konzentrierte Schwefelsäure wird in der Hitze zu Schwefeldioxyd reduziert, eine 70%ige Schwefelsäure zu Schwefelwasserstoff.

Thermische Beständigkeit: Die thermische Zersetzung der Ni₃N Präparate wurde in doppelter Weise untersucht. Bei Anheizen der Präparate in einem zunächst evakuierten Gefäß unter ständiger Druckkontrolle konnte man bei einer Anheizgeschwindigkeit von 5° pro Minute beobachten, daß die zunächst langsame Zersetzung bei 440° C innerhalb weniger Minuten erfolgt. Ferner wurde die isotherme Zersetzung bei 360, 405 und 445° C untersucht. Man beobachtet eine konstante Zersetzungsgeschwindigkeit; die gemessenen Drucke sind offensichtlich weit von den Gleichgewichtsdrucken entfernt.

Es wurden ferner Versuche zur Bestimmung der Bildungswärme des Ni_3N durch Verbrennungskalorimetrie durchgeführt; diese Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 25°C mit Petroleum als Sperrflüssigkeit bestimmt. Für die Untersuchungen wurde das Präparat III der Tabelle 1 mit einem Gehalt von 7,06% Stickstoff verwendet. Die an diesem Präparat gemessenen Dichten waren (bei Einwaagen von 0,6784 und 0,6404 g) 7,714 und 7,706, also im Mittel 7,71. Aus dem Stickstoffgehalt errechnet man, daß das Präparat neben Ni_3N 4,2% Nickelmetall enthielt. Der Wert von 7,71 mußte deshalb, unter Berücksichtigung der Dichte des Nickelmetalls, auf reines Ni_3N umgerechnet werden. Man erhält so die Dichte des Ni_3N zu $d_4^{25} = 7,66$.

Kristallstruktur und Gitterkonstante des Ni_3N : Die Ni_3N -Präparate geben das Röntgendiagramm einer hexagonal dichtesten Packung von Nickelatomen. Die Tabelle 3 gibt das Ergebnis einer Aufnahme mit ungefilterter Eisenstrahlung von Ni_3N mit Natriumchlorid als Eichsubstanz in der großen Kamera, Durchmesser 114,6 mm, Belichtungszeit 12 Stunden bei 9 mA und 30 kV. Vor der Mittelwertbildung sind p_β und q_β auf p_α und q_α umgerechnet worden. Die Gitterkonstanten sind gemäß Indizierung I: $a = 2,664_6 \pm 0,001_2$, $c = 4,298_2 \pm 0,002_5$, $c/a = 1,613$. Die angegebenen Fehlergrenzen sind als mittlere Fehler der Einzelmessungen berechnet. Mit der pyknometrischen Dichte von 7,66 berechnet man die Zahl der Ni_3N in der Elementarzelle zu $N = 0,646$. Mit dem theoretischen Wert $N = \frac{2}{3} \text{Ni}_3\text{N}$ im Elementarkörper erhält man als Röntgendichte des Ni_3N 7,91.

Die Indizierung der Aufnahme ist somit in Übereinstimmung mit der Annahme, daß das Nickelnitridgitter aus Nickelatomen aufgebaut ist, die sich in hexagonal nahezu dichtester Packung befinden. Diagramm und Indizierung stimmen mit dem Befund bei der ϵ -Phase, Fe_2N , des Systems Eisen/Stickstoff, also einer typischen Einlagerungsstruktur, überein. Da die Dichte von Ni_3N pyknometrisch bestimmt worden ist, kann man die Einlagerung der Stickstoffatome zwischen die Nickelatome beweisen und die Substitution von Nickelatomen durch Stickstoffatome mit Sicherheit ausschließen: Die vorstehend aufgeführte Röntgendichte von 7,91 war unter der Annahme des Einlagerungstypus berechnet und in guter Übereinstimmung mit der pyknometrischen Dichte gefunden, wenn man berücksichtigt, daß die pyknometrischen Dichten meist um einige Prozent niedriger als die Röntgendichten gefunden werden. Man kann andererseits die Röntgendichte unter der Annahme berechnen, daß die

Tabelle 3
Pulveraufnahme von Ni₃N + NaCl. Ungefilterte Eisenstrahlung

Nr.	Int.	sin ² ϑ gef.	sin ² ϑ korr.	NaCl hkl	Ni ₃ N hkl I	p _α bzw. p _β	q _α bzw. q _β	Ni ₃ N hkl II
1	s	0,0897	0,0886	111 α				
2	m	0,0983	0,0971	200 β				
3	sss ¹⁾	—	0,1090					101 α
4	sst	0,1192	0,1181	200 α				
5	sss	0,1458	0,1446		100 β	0,1446		110 β
6	ss	0,1683	0,1669		002 β		0,0417 ₃	002 β
7	s	0,1769	0,1755		100 α	0,1755		110 α
8	s	0,1874	0,1859		101 β	0,1443	0,0416	111 β
9	s	0,1956	0,1941	220 β				
10	s	0,2040	0,2025		002 α		0,0506 ₃	002 α
11	sst	0,2277	0,2263		101 α	0,1756 ₅	0,0506 ₅	111 α
12	sst	0,2377	0,2363	220 α				
13	s	0,2927	0,2911	222 β				
14	ss	0,3127	0,3113		102 β	0,1447	0,0416 ₅	112 β
15	m	0,3555	0,3544	222 α				
16	ms	0,3790	0,3775		102 α	0,1753	0,0505 ₅	112 α
17	ss	0,3901	0,3882	400 β				
18	s	0,4343	0,4331		110 β	0,1443 ₇		300 β
19	m	0,4730	0,4725	400 α				
20	s	0,4866	0,4852	420 β				
21	ss	0,5187	0,5175		103 β	0,1440	0,0415	113 β
22	st	0,5279	0,5269		110 α	0,1756 ₃		300 α
23	ss	0,5826	0,5823	422 β				
24	st	0,5916	0,5906	420 α				
25	ss	0,6001	0,5992		112 β	0,1442 ₆	0,0416	302 β
26	ss	0,6189	0,6181		201 β	0,1441	0,0417	221 β
27	st	0,6315	0,6309		103 α	0,1755	0,0506	113 α
28	sss ¹⁾	—	0,7024		200 α	—	—	220 α
29	st	0,7092	0,7088	422 α				
30	st	0,7301	0,7297		112 α	0,1757	0,0506 ₅	302 α
31	sss	0,7439	0,7435		202 β	0,1442 ₇	0,0416	222 β
32	st	0,7534	0,7531		201 α	0,1756 ₃	0,0506	221 α
33	sss	0,7767	0,7764	440 β				
34	s	0,8097	0,8094		004 α		0,0506	004 α
35	s	0,8736	0,8734	600 β				
36	m	0,9043	0,9041		202 α	0,1754 ₃	0,0506	222 α

$$\sin^2 \vartheta = p(h^2 + k^2 + hk) + q \cdot l^2 \text{ (für Fe-}K_{\alpha}\text{; die }K_{\beta}\text{-Linien umgerechnet):}$$
$$p = 0,17560 \pm 0,00016; \quad q = 0,050616 \pm 0,00006;$$
$$a = 2,664_6 \pm 0,001_2; \quad c = 4,298_2 \pm 0,002_5; \quad c/a = 1,613.$$

Nickelatome durch Stickstoffatome substituiert sind und erhält dann den Wert 5,93, der mit der pyknometrischen Dichte nicht vereinbar ist.

Phasenbreite des Ni₃N: Es war zu untersuchen, ob der Verbindung Ni₃N ein breites oder schmales Homogenitätsgebiet zukommt. Aus den präparativen und analytischen Untersuchungen hatten sich

¹⁾ Nur auf dem kleinen Film gut vermeßbar.

keine Anhaltspunkte für ein breites Phasengebiet ergeben. Um eine eventuelle Gitterweiterung festzustellen, wurden Röntgenaufnahmen mit Natriumchlorid als Eichsubstanz in der großen Kamera von einem Präparat der theoretischen Zusammensetzung 7,37% Stickstoff mit Aufnahmen von Präparaten der Zusammensetzung 7,0 und 4,5% Stickstoff verglichen. In den letzteren Präparaten müßte neben Nickelmetall Ni_3N von der Zusammensetzung der unteren Phasengrenze vorhanden sein. Die Aufnahmen zeigen, in Übereinstimmung mit den präparativen Beobachtungen, keine meßbare Verschiebung der Ni_3N -Linien gegenüber den NaCl -Linien.

3. Lokalisierung des Stickstoffs in dem Nickelnitridgitter

Zunächst war zu diskutieren, daß die Stickstoffatome regellos auf die Lücken des Nickelgitters verteilt sind. In diesem Fall können außer den Interferenzen der hexagonalen Nickelatompäckung keine weiteren Röntgeninterferenzen auftreten. Die bisher besprochene Indizierung I ist unter dieser vereinfachenden Annahme erfolgt, sie hat die Anwesenheit der Linie Nr. 3 der Tabelle 3 vernachlässigt.

Die Linie Nr. 3 war in der Röntgenaufnahme, die der Tabelle 3 zugrunde liegt, zwar nicht zu beobachten. Auf insgesamt zehn Diagrammen der kleinen Kamera trat diese Linie jedoch auf und war zu vermessen. Durch Überbelichtung und Verwendung einer Aluminiumfolie zum Abschwächen der Streustrahlung konnte man die Linie noch deutlicher machen. Das Auftreten dieser Linie ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß der Stickstoff in dem Nickelgitter lokalisiert ist.

Unter Berücksichtigung der Linie Nr. 3 ist die Indizierung II der Tabelle 3 durchgeführt worden. Unter Beibehaltung von c ist an Stelle von a die Konstante $a \cdot \sqrt{3}$ getreten. Die Gitterkonstanten sind dann $a = 4,615_3$, $c = 4,298_2$, $c/a = 0,931_3$. Die Zahl der Ni_3N im Elementarkörper ist 2. Die Linie Nr. 3 erhält die Indices 1 0 1, das berechnete $\sin^2 \theta$ 0,1092 ist in guter Übereinstimmung mit dem gefundenen 0,1090.

Die gleiche Linie ist von HÄGG¹⁾ bei Fe_3N , der stickstoffarmen Phasengrenze der ϵ -Phase im System Eisen/Stickstoff beobachtet worden und von HENDRICKS und KOSTING²⁾ zur Lokalisierung des Stickstoffs im Fe_3N verwendet worden. Das Ergebnis unserer Auswertung deckt sich, von einer Koordinatentransformation abgesehen,

¹⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem., Abt. B 8 (1930), 455.

²⁾ S. B. HENDRICKS u. P. K. KOSTING, Z. Kryst. Abt. A 74 (1930), 511.

mit dem von HENDRIKS und KOSTING. Die Auslöschungen lassen auf die Raumgruppe D_6^6 schließen.

Tabelle 4 gibt die wichtigsten Ergebnisse der Intensitätsberechnung wieder. Die Intensitäten sind berechnet für Stickstoff in den zweizähligen Lagen, c und d ¹⁾

c) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{3}{4}$ d) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$, $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$
und Nickel in der sechszähligen Lage g
g) $\frac{2}{3} 0 0$, $0 \frac{2}{3} 0$, $\frac{2}{3} \frac{2}{3} 0$, $\frac{2}{3} 0 \frac{1}{2}$, $0 \frac{2}{3} \frac{1}{2}$, $\frac{2}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$.

Tabelle 4
Berechnete und gefundene Intensitäten
 Ni_3N -Korkpulver; Fe- K_α -Strahlung

hkl	$\sin^2 \theta$ ber.	$S \cdot F_{\text{Ni}}$	$S \cdot F_{\text{N}}$	$\Sigma S^2 \cdot F \cdot H \cdot L$	Int. beob.
100	0,0585	0	- 64,8	0,8	—
101	0,1092	0	- 95,7	1,7	sss
100	0,1756	- 724	+ 48,0	24,4	s
002	0,2025	+ 1405	- 91,2	25,9	s
111	0,2262	- 1185	0	110,3	sst
200	0,2341	0	- 43,2	0,07	—
102	0,2610	0	+ 40,8	0,1	—
201	0,2847	0	+ 66,5	0,3	—
112	0,3781	- 601	- 67,2	19,1	ms
210	0,4097	0	- 32,4	0,04	—
202	0,4366	0	+ 31,8	0,04	—
211	0,4603	0	- 54,0	0,2	—
103	0,5141	0	+ 51,0	0,09	—
300	0,5268	+ 1087	+ 57,6	21,8	st
212	0,6122	0	+ 27,6	0,05	—
113	0,6311	892	0	26,6	st

In der Tabelle sind die Produkte aus Strukturfaktor und Atomfaktor für Nickel und Stickstoff in der 3. und 4. Spalte getrennt aufgeführt, ferner die Gesamtintensitäten. Für die gefundene Stickstoffüberstrukturlinie 101 wird die Intensität 1,7 berechnet. Der Vergleich mit den anderen gefundenen Linien zeigt, daß diese Linie sehr schwach sein muß. Der Tabelle kann man ferner entnehmen, daß die Intensitäten aller anderen auf den lokalisierten Stickstoff zurückführenden Linien wesentlich schwächer sein müßten. Da die Linie 101 schon sehr schwach ist, ist das Auftreten der anderen Stickstoffinterferenzen auf den Filmen nicht zu erwarten.

Zwischen den beiden genannten zweizähligen Lagen c und d für Stickstoff kann nicht entschieden werden; es treten nur Vorzeichenunterschiede im Strukturfaktor bei den Linien ohne Nickelbeitrag auf, die sich somit nicht auswirken.

¹⁾ Vgl. Internationale Tabellen zur Bestimmung von Kristallstrukturen.

Die in der Raumgruppe D_6^6 ebenfalls möglichen zweizähligen Lagen a und b scheiden aus, da für diese Atomlagen die Linie 101 , die als Stickstoffüberstrukturlinie auftritt, die Intensität 0 haben müßte. Die für Nickel in Frage kommende sechszählige Lage h scheidet nach den speziellen Auslöschungsgesetzen ebenfalls aus, sie ist ferner mit der außer Zweifel stehenden hexagonal dichtesten Packung der Nickelatome nicht zu vereinbaren.

Als Ergebnis der Berechnungen wird die in Abb. 1 gezeichnete Struktur gefunden. Die Abstände sind in die Abbildung eingetragen. Der Stickstoff befindet sich in der Mitte eines Oktaeders aus Nickel-

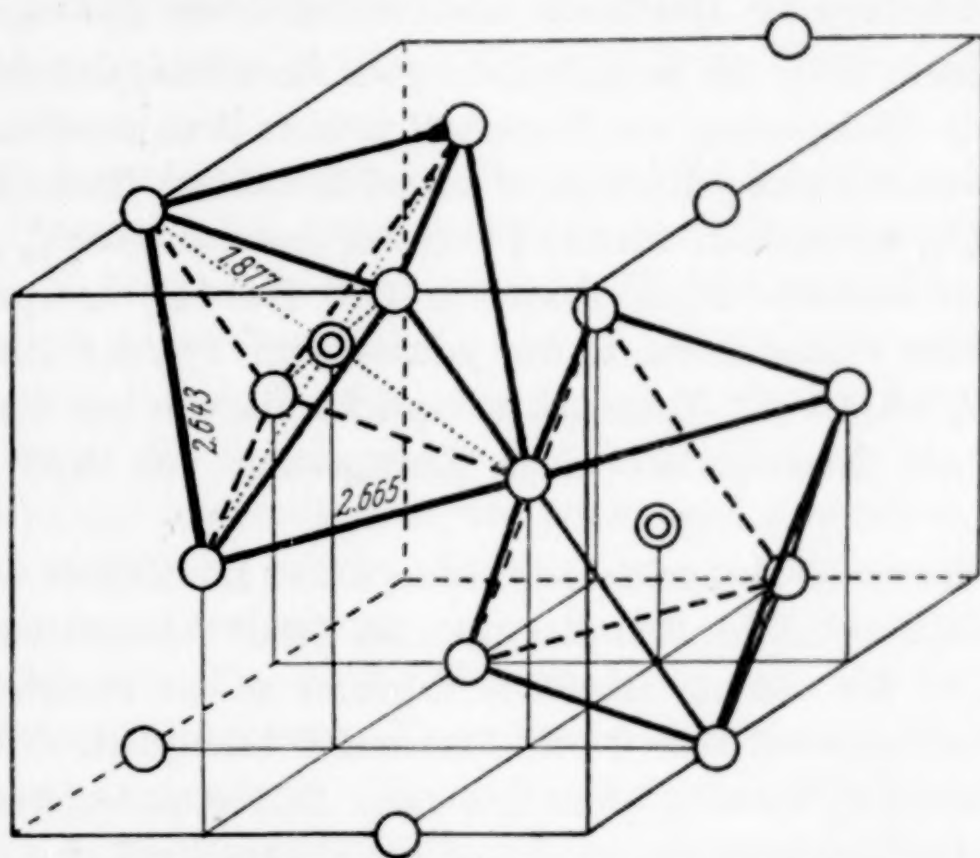


Abb. 1. Kristallstruktur von Ni_3N
 ○ Nickel ⊙ Stickstoff

atomen; es sind 6 Ni im Abstand 1,877 um den Stickstoff angeordnet. Andererseits sind 2 N im gleichen Abstand 1,877 um jedes Nickel angeordnet. Der Abstand von Stickstoff zu Stickstoff ist 3,423, es befinden sich 6 N um jedes Stickstoffatom in diesem Abstand. Entsprechend der Anordnung einer nahezu hexagonal dichtesten Packung der Nickelatome sind um jedes Nickelatom 6 Ni im Abstand 2,665 und weitere 6 Ni im nahezu gleichen Abstand 2,643 angeordnet.

4. Löslichkeit von Stickstoff in Nickelmetall

Die Löslichkeit des Stickstoffs in Nickel ist sehr gering; eine Bestimmung auf analytischem Wege erscheint kaum durchführbar. Die Löslichkeit wurde deshalb röntgenographisch in folgender Weise

ermittelt. In der großen Kamera wurden Carbonylnickel und ein Präparat von 4,5% Stickstoff mit Natriumchlorid als Eichsubstanz aufgenommen. Der Nickelfilm ergab eine Gitterkonstante von $a = 3,516_2 \pm 0,001_4$, Literaturwert $3,516_8^1$). Der Film vom Nickel neben Ni_3N gab den Wert $a = 3,519_1 \pm 0,001_6$. Die beiden Präparate zeigen also eine Abweichung der Gitterkonstante von $0,08_3\%$. Diese ist zwar nur doppelt so groß wie die angegebene Fehlergrenze der Gitterkonstanten. Es ist aber darauf hinzuweisen, daß die Fehlergrenzen als die mittleren Fehler der Einzelmessungen der Interferenzen berechnet sind. Die tatsächlichen Fehler der Gitterkonstantenbestimmungen dürften höchstens die Hälfte der oben angegebenen Fehler betragen.

Man kann unter der wohl berechtigten Annahme, daß das Nickelgitter durch Einlagerung von Stickstoff in etwa dem gleichen Ausmaß geweitet wird wie das γ -Eisengitter (ebenfalls kubisch-flächenzentriert, $a = 3,560_5^2$), berechnen, wieviel Stickstoff das um $0,08_3\%$ geweitete Nickelgitter enthält. Nach EISENHUT und KAUPP³⁾ entspricht eine Änderung der Gitterkonstante des γ -Eisens um 1% der Einlagerung von $0,89\%$ Stickstoff. Demnach entspricht die von uns festgestellte Weitung des Nickelgitters einer Einlagerung von $0,07 \text{ Gew.}\%$ Stickstoff.

SIEVERTS und KRUMBHAAR⁴⁾ haben keine Löslichkeit von Stickstoff in Nickelmetall bei Temperaturen bis 1400°C feststellen können. Hingegen ist das von uns erhaltene Ergebnis zu der Feststellung von HÄGG⁵⁾, daß eine bei 300°C mit Ammoniak behandelte Nickelprobe $0,32\%$ Stickstoff enthält, ohne daß neue Röntgeninterferenzen auftreten, in Beziehung zu setzen. HÄGG konnte ebenfalls eine deutliche, wenn auch sehr kleine Verschiebung der Interferenzen im Sinne einer Gitterweiterung beobachten. Der Stickstoffgehalt des HÄGG'schen Präparates kann jedoch nach unserem Befund nur zu etwa $\frac{1}{4}$ auf den im Nickel gelösten Stickstoff zurückzuführen sein, $\frac{3}{4}$ des von HÄGG gefundenen Stickstoffs ist mit dem Vorhandensein von einigen Prozenten Ni_3N zu erklären, die röntgenographisch noch nicht in Erscheinung treten.

¹⁾ R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl., S. 233. — E. R. JETTE u. F. FOOTE, J. chem. Physics **3** (1935), 605.

²⁾ H. ESSER u. G. MÜLLER, Arch. Eisenhüttenwes. **7** (1933), 265.

³⁾ O. EISENHUT u. E. KAUPP, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 392.

⁴⁾ A. SIEVERTS u. W. KRUMBHAAR, Ber. dtsh. chem. Ges. **43** (1910), 893.

⁵⁾ G. HÄGG, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis IV, **7** (1929), 22.

5. Einordnung der Versuchsergebnisse

Zwischen den Verbindungen Cu_3N und Ni_3N ist ein großer Eigenschaftssprung. In dem ersten Fall liegt eine weitgehend ionogene Verbindung mit einwertigen Kupferionen vor, in dem zweiten Fall eine Verbindung von metallischem Charakter. Ni_3N ist aus einer hexagonal dichtesten Packung von Nickelatomen aufgebaut, in den Lücken dieses Gitters sind Stickstoffatome eingelagert. Durch das Auftreten einer Einlagerungsstruktur wird die Reihe der bekannten hexagonalen Einlagerungsstrukturen Cr_2N , Mn_2N , Fe_2N bis zum Nickel fortgesetzt. Über das Auftreten der entsprechenden Kobaltverbindung Co_3N ist kurz berichtet worden¹⁾. Abweichend von den Einlagerungsstrukturen gleichen Aufbaues ist das Auftreten eines sehr schmalen Phasengebietes bei Ni_3N .

Die Einlagerung des Stickstoffs in das Nickelgitter erfolgt nicht regellos. Dies war schon durch die stöchiometrisch genaue Zusammensetzung des Ni_3N wahrscheinlich gemacht. Eine schwache Überstrukturlinie gestattet, unter Vergrößerung der hexagonalen Elementarzelle auf das dreifache Volumen, den Stickstoff in Oktaederlücken zu lokalisieren.

Die Frage der Lokalisierung der Stickstoffatome in den hexagonalen Einlagerungsstrukturen der vorstehend genannten Reihe ist noch nicht vollständig geklärt. Zunächst wurde bei diesen Strukturen keine orientierte Einlagerung, so z. B. bei dem Fe_2N ²⁾ und dem Cr_2N ³⁾ gefunden. Durch die Untersuchung von HENDRICKS und KOSTING⁴⁾ wurde im System Eisen/Stickstoff erstmalig die orientierte Einlagerung nachgewiesen. Ferner weist ERIKSSON⁵⁾ darauf hin, daß bei dem Cr_2N die Elementarzelle infolge orientierter Einlagerung zu vergrößern ist, allerdings ohne nähere Angaben über die Punktlagen des Stickstoffs zu machen. Unsere Versuchsergebnisse lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß bei den besprochenen hexagonalen Einlagerungsstrukturen wohl stets orientierte Einlagerung vorliegt.

Die Verbindung zeigt die bei den Nitriden mit Einlagerungsstruktur übliche Beständigkeit gegen Luft und Feuchtigkeit. Die thermische Beständigkeit ist sehr gering, Ni_3N ist leichter zersetzlich als Cu_3N und Fe_2N . Die Verbindung ist wahrscheinlich endotherm,

¹⁾ R. JUZA, *Chemie* 55 (1942), 236.

²⁾ G. HÄGG, *Z. physik. Chem., Abt. B* 8 (1930), 455.

³⁾ R. BLIX, *Z. physik. Chem., Abt. B* 3 (1929), 229.

⁴⁾ S. B. HENDRICKS u. P. K. KOSTING, *Z. Kryst. Abt. A* 74 (1930), 511.

⁵⁾ ST. ERIKSSON, *Jernkontorets Ann.* 118 (1934), 530.

sie ist bei den Untersuchungstemperaturen mit Stickstoff von einer Atmosphäre nicht im Gleichgewicht. Die Herstellung der Verbindung gelingt nur mit strömendem, also im Zustand der Dissoziation befindlichem Ammoniak.

Die Löslichkeit des Nickelmetalls für Stickstoff ist gering, etwa 0,07%. Es scheint eine regelmäßige Abstufung zu bestehen, die von dem Kupfer, das gar keinen Stickstoff zu lösen vermag, bis zum Eisen führt, dessen kubisch flächenzentrierte Modifikation mehrere Prozent Stickstoff gelöst aufnimmt.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung

1. Aus feinteiligem Nickelmetall oder Nickelhalogeniden wurde in strömendem Ammoniak bei 445 bzw. 410° C die Verbindung Ni_3N erhalten. Chemisches Verhalten und thermische Beständigkeit der Verbindung werden angegeben.

2. Ni_3N ist aus einer hexagonal dichtesten Packung von Nickelatomen aufgebaut, $a = 2,665 \pm 0,001$, $c = 4,298 \pm 0,003$, $c/a = 1,613$. Röntgendiffraktion 7,91, pyknometrische Dichte 7,66.

3. Eine Überstrukturlinie läßt auf einen orientierten Einbau des Stickstoffs schließen und gestattet, seine Punktlagen anzugeben.

4. Nickelmetall vermag bei Behandlung mit strömendem Ammoniak bei 445° C bis zu 0,07% Stickstoff zu lösen.

Heidelberg, Chemisches Institut der Universität, Abteilung für Anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Dezember 1942.

Über das KURROL'sche Natriummetaphosphat

Von HANS HUBER und KARL KLUMPNER †

Neben den löslichen Formen der Metaphosphate gibt es zwei unlösliche Modifikationen: Das bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen aus primärem Natriumorthophosphat entstehende MADDRELL'sche Salz und das unter bestimmten Bedingungen bei höheren Temperaturen darstellbare KURROL'sche Salz. Da KARBE und JANDER¹⁾ kürzlich eine ausführliche Zusammenfassung über die Metaphosphate gegeben haben, erübrigt es sich, im einzelnen auf die Beiträge einzugehen, die TAMMANN²⁾ und PASCAL³⁾ zur Kenntnis des KURROL'schen Salzes beigetragen haben. Im folgenden werden einige neue Beobachtungen über das KURROL'sche Salz mitgeteilt.

I. Darstellung

PASCAL hat eine GRAHAM'sche Hexametaphosphatschmelze langsam auf eine Temperatur von etwa 550° abgekühlt und bei dieser Temperatur mit besonders hergestellten Impfkristallen versetzt, so daß sich die unterkühlte Schmelze⁴⁾ praktisch vollständig in ein kristallines, wasserunlösliches Natriummetaphosphat (KURROL'sches Salz) umwandelte. Die Impfkristalle waren durch Erhitzen von Natriummethyl- oder -äthylphosphat $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{HPO}_4$ auf Rotglut und Reinigen des wasserunlöslichen Anteils durch Auswaschen mit Wasser gewonnen.

Es sei hier nicht auf diese etwas umständliche Methode eingegangen, da sich die zur ersten Darstellung benötigten Impfkristalle auf einfachere Weise gewinnen lassen. Erwähnt sei nur, daß die PASCAL'sche Darstellungsweise bestätigt werden konnte, wobei man eine nicht besonders gereinigte, über das Bariumsalz hergestellte, auf 550° erhitzte und mit Wasser ausgewaschene Menge Mononatriumäthylphosphat als Impfkristall verwendete. Hat man erst einmal die erste Partie des unlöslichen Metaphosphats auf irgendeine Weise hergestellt,

¹⁾ K. KARBE u. G. JANDER, Kolloid-Beihefte 54 (1942), H. 1—4.

²⁾ G. TAMMANN, J. prakt. Chem. 45 (1892), 467.

³⁾ P. PASCAL, Bull. Soc. chim. France 35 (1924), 1124.

⁴⁾ Beim Erhitzen geht das Glas bei 640° ziemlich scharf in eine Schmelze über.

so ist man von der besonderen Bildung der Impfkristalle sowieso unabhängig und hat genügend Substanz zu Impfzwecken zur Verfügung.

Ohne Anwendung von Impfkristallen erhält man das KURROL'sche Salz, wenn man dafür sorgt, daß die Metaphosphatschmelze überschüssige Phosphorsäure enthält, z. B. nach folgendem Ansatz: 85 Teile NaH_2PO_4 und 15 Teile $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ werden auf 800 bis 900° so lange erhitzt, bis alles Wasser und Ammoniak entwichen sind. Läßt man dann im Temperaturgebiet zwischen 650 und 550° langsam (einige Stunden) abkühlen, so wandelt sich die Schmelze zumeist fast 100%ig in ein faseriges Produkt um, das im wesentlichen wasserunlösliches KURROL'sches Natriumphosphat darstellt, wenn auch noch in einem verunreinigten Zustand, da es mehr Phosphorsäure und weniger Natriumoxyd enthält, als dem reinen Natriummetaphosphat entspricht.

Man kann natürlich den Ammoniumphosphatzusatz durch einen äquivalenten Zusatz von Ortho- oder Metaphosphorsäure ersetzen. Es empfiehlt sich jedoch, vom obigen Mengenverhältnis nicht wesentlich abzuweichen. Geht man mit dem Ammoniumphosphatzusatz unter 10%, so ist keine Bildung von faserigen Produkten zu erzielen, es entsteht vielmehr ein wesentlich Trimetaphosphat enthaltendes Kristallisationsprodukt. Nimmt man mehr als 20% Ammoniumphosphat, so erstarrt die Schmelze in zunehmendem Maße glasig und ist mit nur wenigen Kristallfasern durchsetzt.

Um auch bei geringen Phosphorsäurezusätzen bzw. ohne Phosphorsäure die Bildung der faserigen Natriummetaphosphatart zu erreichen, wurde nach der Methode von PASCAL die mit Ammoniumphosphatzusatz erhaltene Kristallart als Impfsubstanz verwendet. Zur Herstellung der Impfkeime wurden die zuerst gewonnenen faserigen Kristalle zerkleinert, mehrmals mit Wasser gewaschen und mit Alkohol und Äther wieder getrocknet. Von der so hergestellten Impfsubstanz wurde etwas auf die Oberfläche der auf etwa 600° abgekühlten Hexametaphosphatschmelzen gestreut. Nachdem die Schmelze noch einige Zeit ($\frac{1}{2}$ Stunde) bei etwa 550° gehalten wurde, war sie erstarrt. Es gelang so, das erste reine faserige NaPO_3 ohne überschüssige Phosphorsäure darzustellen.

Sehr auffällig ist eine Erscheinung, auf die auch KARBE und JANDER hinweisen: Das als Ausgangsmaterial dienende Natriumphosphat (Trimetaphosphat oder auch GRAHAM'sches Salz) schmilzt bei $640 \pm 5^\circ$ ¹⁾. Beim Abkühlen hingegen kann man, wenn man nicht rührt, stark unterkühlen, besonders dann, wenn man in steigenden

¹⁾ Eigene Messungen, die die Angaben von PASCAL bestätigen.

Mengen Ammoniumphosphat oder Phosphorsäure zusetzt. Beim Erstarren reiner Natriummetaphosphatschmelzen ohne KURROL'sche Impfkristalle bildet sich das sogenannte Trimetaphosphat; sind jedoch genügende Mengen Metaphosphorsäure vorhanden oder impft man mit KURROL'schem Salz, so bildet sich die faserige Art von NaPO_3 ¹⁾. Demnach scheint die Verzögerung der Trimetaphosphatbildung durch Metaphosphorsäure bzw. ihre völlige Ausschaltung bei noch höheren Zusätzen die Ursache zu sein, daß sich die faserige Art von NaPO_3 ohne Anwendung der Impfkristalle überhaupt bilden kann. Weiterhin scheint die Bildung der faserigen Art nur in einem bestimmten unterkühlten Zustand direkt aus dem Hexametaphosphatzustand heraus zu erfolgen.

Schließlich sei noch auf eine Beobachtung über die Wasserabgabe verschiedener Stufen bei der Bildung des Metaphosphates hingewiesen. Erhitzt man NaH_2PO_4 , so macht es die bekannten Umwandlungen durch und geht zum Schluß in die Hexametaphosphatschmelze über. Es ist nun sehr auffällig, daß in diesem geschmolzenen Zustand immer noch Wasserdampfblasen entweichen, selbst bei 700—800°. Erst bei längerem Erhitzen auf diese Temperaturen läßt diese Wasserdampfabgabe fast ganz nach. Kühlt man nun wieder ab, so daß beim Festwerden Entglasung erfolgt, so tritt plötzlich nochmals eine sehr merkliche Wasserdampfabgabe ein. Der Dampf bildet direkt feine Kanälchen, die in der erstarrten Masse gut zu erkennen sind. Diese Wasserabgabe erfolgt unabhängig davon, ob sich Trimetaphosphat oder KURROL'sches Salz bildet.

II. Eigenschaften

Die Eigenschaften des auf die angegebene Weise hergestellten KURROL'schen Salzes weichen in einigen wesentlichen Punkten von den von PASCAL angegebenen ab. Als Schmelztemperatur wurden 630—650° gefunden, während PASCAL 810° angibt. Die durch Abschrecken der Schmelze erhaltene Masse ist Hexametaphosphat, während PASCAL auch die abgeschreckte Schmelze als KURROL'sches Salz beschreibt. Nach PASCAL existieren unterhalb der Schmelztemperatur drei Modifikationen, die in verschiedenen Temperaturbereichen beständig sein und in Wasser einen jeweils charakteristischen Grad einer Löslichkeit zu einer viskosen Flüssigkeit aufweisen sollen. Demgegenüber verwandelte sich das von uns hergestellte KURROL'sche Salz bei Temperaturen unter 300° auch nach zweitägigem Erhitzen nicht merklich; über 350° trat mit steigender

¹⁾ Diese Umwandlung der Hexametaphosphatschmelze ist übrigens nie 100%ig. In fast allen Fällen ist Trimetaphosphat als Verunreinigung vorhanden, das besonders als obere Schicht die Fasermasse bedeckt.

Temperatur bis zu 500° mit zunehmender Geschwindigkeit eine Umwandlung in ein anderes unlösliches Metaphosphat ein, das mit dem MADDRELL'schen Salz eine große Ähnlichkeit besitzt, vermutlich sogar mit ihm identisch ist. Es zeigt keinerlei „viskose“ Löslichkeit mehr. Über 500° wird das Umwandlungsprodukt wieder zunehmend wasserlöslich; wahrscheinlich entsteht Trimetaphosphat. Diese Veränderungen bedürfen noch der Bestätigung.

In Lösungen von Natriumhexameta- und -pyrophosphat erwies sich das von uns hergestellte KURROL'sche Salz im Gegensatz zu den Angaben von PASCAL als unlöslich. Dagegen quillt unser Produkt in reinem Wasser auf und geht nach mehreren Tagen mit genügend Wasser in eine trübe viskose Lösung über. Auffallend ist, daß ein von Fall zu Fall verschiedener Anteil unverändert bleibt; wahrscheinlich hängt dieses unterschiedliche Verhalten mit der Herstellungsweise zusammen.

Außer diesen Vergleichen mit den PASCAL'schen Angaben seien noch folgende Eigenschaften des von uns erhaltenen KURROL'schen Salzes erwähnt: Das Salz ist von ausgesprochener Faserstruktur ähnlich Asbest. Es läßt sich in einer Reibschale kaum zerkleinern, sondern muß in einer Mühle gemahlen werden. Die gut ausgebildeten Kristalle sind durchscheinend und zeigen eine ausgesprochene Spaltbarkeit parallel zur Faserachse. Die Dichte wurde mit Benzol in einem Pyknometer an gröberen Stückchen zu 2,56, an fein zerkleinertem Material zu 2,62 gemessen. Demgegenüber fand man an Natriumtrimetaphosphat 2,49—2,52¹⁾.

Das KURROL'sche Salz kann mit Lithiumchloridlösung nicht zu hoher Konzentration bereits in der Kälte in Lösung gebracht werden. Ammoniumsalze wirken erst bei 50—60° lösend. Bei steigenden Temperaturen genügt ein Bruchteil an Ammoniumsalz, um sämtliches Natriummetaphosphat in eine hochviskose kolloide Lösung überzuführen. Ebenso lösend wirken die Salze starker organischer Aminbasen, z. B. Morpholin- oder Triäthanolaminsalze. Auch sehr stark verdünnte Calcium- oder Magnesiumsalze wirken lösend und erzeugen viskose kolloide Lösungen. Bei allen anderen Kationen, z. B. K⁺, konnte keine unmittelbare lösende Wirkung festgestellt werden. Mit schwachen Säuren erfolgt zwar eine Lösung, jedoch anscheinend unter Abbau zu niederen Molekülen.

Viskositätsmessungen wurden so durchgeführt, daß 0,2 g der zu prüfenden KURROL'schen Salzprobe mit 100 cm³ einer Lithium-

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN 2, 47.

chloridlösung, die 0,8 g LiCl/100 cm³ enthält, kalt gelöst wurde und nun nach der OSTWALD'schen Kapillarmethode gemessen wurde. Die sofort nach der völligen Auflösung gemessene Viskosität betrug bei Lösungen von reinem KURROL'schen Salz 2,7—2,8 cp. Beim Stehenlassen der Lösungen nimmt die Viskosität ab und nähert sich schließlich einem konstanten Wert. Sie fiel z. B. von 2,88 cp nach 24 Stunden auf 2,59 cp, nach 3 Tagen auf 2,42 cp¹⁾.

Das nach den angeführten Methoden in Lösung gebrachte Material kann durch Kochsalzlösung, sehr konzentrierte Ammoniumchloridlösung, Kaliumchloridlösung und Alkohol wieder aus den Lösungen ausgefällt werden. Das mit NaCl koagulierte Produkt zeigte eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Aussalzprodukt, das man aus Lösungen von Kaliummetaphosphat erhält.

Weiterhin zeigte sich, daß ein Austausch der Kationen erfolgt, ohne daß das KURROL'sche Salz merklich gelöst wird. Dies ist z. B. der Fall, wenn man das unlösliche Metaphosphat mit sehr konzentrierten Lösungen von Kaliumchlorid behandelt. Näher untersucht wurde diese Substitutionsreaktion mit Ammoniumchlorid. Eine bestimmte Menge (5,1 g = $\frac{1}{20}$ Äquivalent) des Metaphosphats wurde mit Lösungen von NH₄Cl übergossen und nun gerührt. Nach einer bestimmten Zeit werden Lösung und fester Körper durch Filtrieren mittels einer Nutsche rasch getrennt und die Lösung auf NH₄⁺ und P₂O₅ untersucht. In Tabelle 1 sind neben dem prozentualen Anteil, der in Lösung geht, die prozentuale Substitution des Natriums durch Ammonium angegeben.

Aus diesen Versuchen ergibt sich:

1. Die Hauptmenge ist bereits nach 60 Minuten substituiert.
2. Die Substitution strebt einem Gleichgewichtszustand zu, der vom Mengenverhältnis Metaphosphat zu Ammoniumchlorid und der Konzentration der Ammoniumchloridlösung abhängt.
3. Durch Erhöhung der absoluten Ammoniumchloridmenge wird die substituierte Ammoniummenge erhöht.
4. Durch Erhöhung der Ammoniumchloridkonzentration bei konstant gehaltenem Mengenverhältnis Metaphosphat zu Ammoniumchlorid wird die ausgetauschte Ammoniummenge verringert und die Reaktion merklich verlangsamt.
5. Gleichzeitig mit der Substitution geht auch etwas Metaphosphat in Lösung.

¹⁾ Eine Vergleichsmessung lieferte für Kaliummetaphosphat unter gleichen Bedingungen 3,92 cp.

Tabelle 1
Verhalten von KURROL'schem Salz gegenüber Ammoniumchlorid-Lösungen

Versuchs-Reihe	Benutzte Lösung	Insgesamt in Lösung gegangene Menge NaPO_3	Zeit der Einwirkung Minuten	Substituierte Äquiv.- $\%$ NH_4^+
1	50 cm ³ n-NHCl-Lösung	16—20 $\%$	15	34
			30	39
			60	48
			120	45
			300	46
2	100 cm ³ n-NH ₄ Cl-Lösung	etwa 30 $\%$	15	51
			30	60
			60	65
			120	68
			300	68
3	250 cm ³ n-NH ₄ Cl-Lösung	30—40 $\%$	15	75
			30	71
			60	80
			120	78
			300	85
4	50 cm ³ 5 n-NH ₄ Cl-Lösung	etwa 11 $\%$	15	42
			30	49
			60	49
			120	57
			300	65

Daß es sich bei der Substitution nicht um eine Doppelsalzbildung handelt, wie sie von TAMMANN und anderen Forschern durchweg angenommen wurde, geht aus den obigen Reihenversuchen eindeutig hervor. Denn es existieren ja keine bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse, sondern es werden alle möglichen Werte zwischen 0 und 100 $\%$ durchlaufen. Der Grad der Substitution ist durch die Einstellung eines chemischen Massenwirkungsgleichgewichtes bedingt. Die ganze Erscheinung des Ionenaustausches an festen Substanzen hängt wohl mit den allgemeinen Eigenschaften der hochpolymeren organischen und anorganischen Substanzen mit Faden- und Flächengittern zusammen. Wäscht man aus dem substituierten Material das restliche Ammoniumchlorid mit einem Methanol-Wassergemisch aus¹⁾ und entfernt den größten Teil des Wassers durch Waschen mit Alkohol und Äther, so erhält man ein immer noch faserig aussehendes, trocknes, nicht hygroskopisches Material, das in

¹⁾ Mit reinem Wasser tritt Quellung ein.

reinem Wasser zu einem Schleim aufquillt, sich aber selbst nach mehrtägigem Stehen nicht völlig löst. Beim Erwärmen auf etwa 60° tritt dann Lösung ein, die aber nie ganz klar ist.

Das gleiche gilt auch für das mit Kaliumchlorid substituierte Natriummetaphosphat, nur mit dem Unterschied, daß die Quellung in kaltem Wasser nicht so stark ist und alles überschüssige KCl erst aus dem Material entfernt sein muß, wenn es in Wasser von 60° löslich sein soll. Dies ist auch die Ursache, warum mit KCl eine Lösung nicht zu erzielen ist. Das Kaliumion wirkt anscheinend zu stark koagulierend auf das Metaphosphation. 5,1 g unlösliches Natriummetaphosphat ergaben beim Behandeln mit 50 cm³ 3 n-KCl-Lösung eine 62%ige Substitution. Ganz ähnlich ist es auch bei dem mit konzentrierter Lithiumchloridlösung substituierten Produkt, nur ist dieses bereits in kaltem Wasser löslich. Man kann auch mit Calciumionen und anderen Kationen substituieren, wie schon aus den Arbeiten von TAMMANN zu entnehmen ist; nur liefert dies meist völlig unlösliche Produkte.

Der genaue Mechanismus der Auflösung des KURROL'schen Salzes konnte noch nicht ermittelt werden. Sicher ist, daß der Lösung, d. h. der Aufteilung des Natriummetaphosphatgitters in isolierte Molekülfäden, eine Quellung vorausgeht. Es schieben sich Wasser, Ionen oder beides in die Hohlräume des Gitters und entfernen die Molekülfäden immer mehr voneinander bis zur völligen Auflösung. Bei diesem Vorgang scheint auch eine entgegengesetzte, koagulierende Wirkung gewisser Kationen eine Rolle zu spielen. Denn man erreicht beim Natriummetaphosphat nur mit Lithiumsalzen eine rasche und glatte Lösung in der Kälte, mit Ammoniumsalzen erst beim Erwärmen und mit Kaliumsalzen erst nach der Substitution in festem Zustand und Entfernung des Überschusses der Kaliumionen; mit Natriumionen ist eine Lösung überhaupt nicht zu erreichen. Es scheint zum Lösen also auch der Substitutionsvorgang nötig zu sein. Läge eine reine Elektrolytwirkung vor, so müßte Natriumsalzlösung ebenfalls lösend wirken.

Über die Konstitution des KURROL'schen Salzes lassen sich zur Zeit eindeutige Aussagen noch nicht machen. LAMM und MALMGREN¹⁾ fanden für das mit einem Lösungsvermittler aufgelöste Kaliummetaphosphat nach der Ultrazentrifugenmethode lange gestreckte Moleküle mit Molekulargewichten bis zu 140000. Für das Vorhandensein ähnlicher langgestreckter Moleküle im KURROL'schen Salz spricht dessen Faserstruktur. Die Feinstruktur der Anionenfäden ist im einzelnen noch nicht anzugeben; es spricht jedoch vieles dafür,

¹⁾ O. LAMM u. H. MALMGREN, Z. anorg. allg. Chem. **245** (1940), 103.

daß die Metaphosphationenfäden eine ähnliche Struktur besitzen, wie etwa die Metasilikationenfäden in den Asbesten und ähnlichen Metasilikaten. Hierüber können nur physikalische Methoden, insbesondere Röntgenuntersuchungen, nähere Auskunft geben.

Zusammenfassung

Es wird eine neue Methode zur Darstellung des KURROL'schen Salzes beschrieben. Die an diesem Salz beobachteten Eigenschaften weichen in wesentlichen Punkten von den Angaben von PASCAL ab.

Wiesbaden-Biebrich, Forschungsabteilung der Chemischen Werke Albert.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1942.